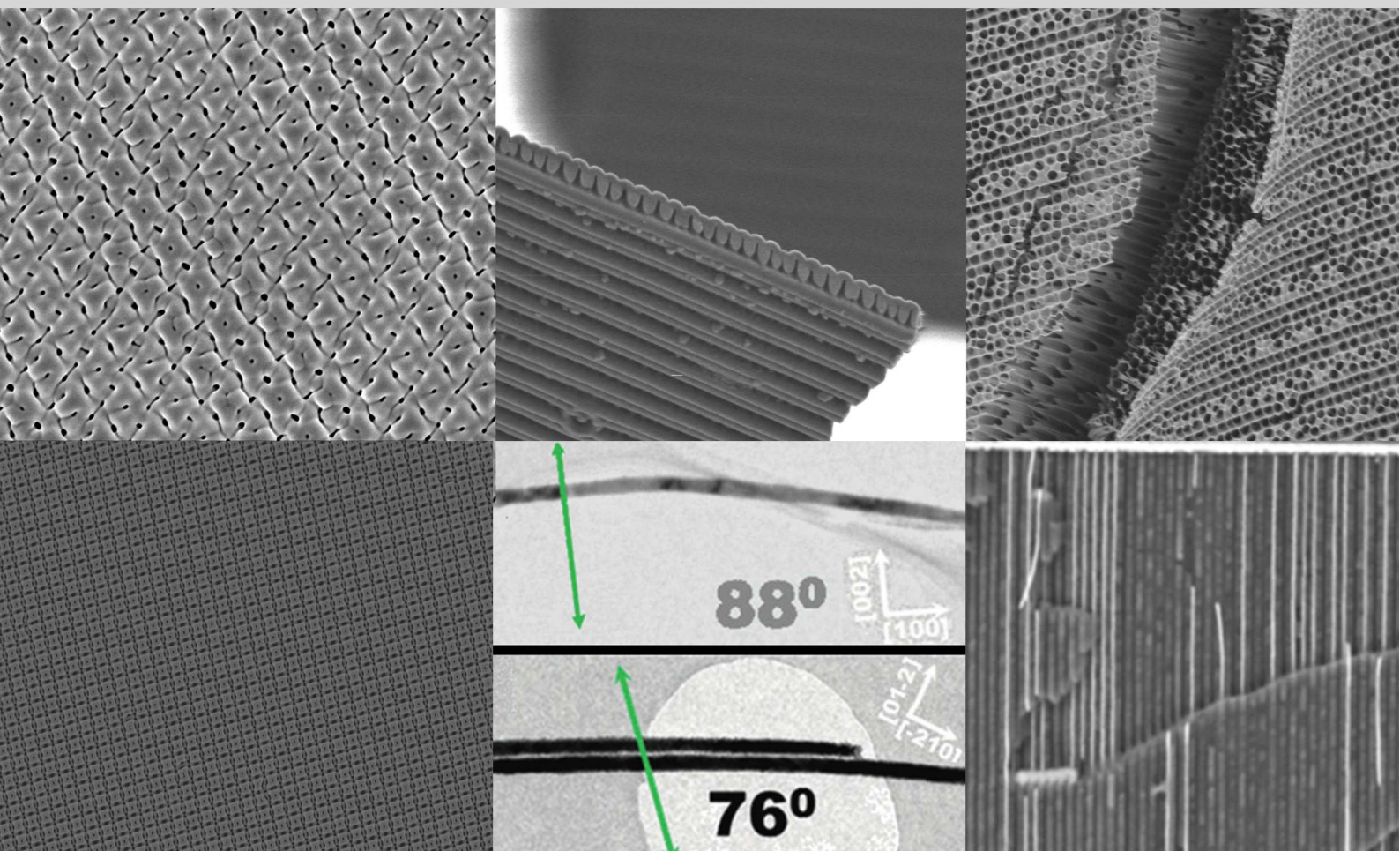


**PLANTILLAS NANOESTRUCTURADAS
POR IMPRESIÓN Y ANODIZACIÓN
PARA EL CRECIMIENTO
DE REDES ORDENADAS
DE NANOHILOS Y NANOTIRAS DE CO**



Autor:
David González Trabada

Supervisores:
Dr. Manuel Vázquez Villalabeitia
Dr. David Navas Otero

Tutor:
Dr. Manuel Hernández Vélez

JUNIO, 2017



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

PLANTILLAS NANOESTRUCTURADAS POR IMPRESIÓN Y ANODIZACIÓN PARA EL CRECIMIENTO DE REDES ORDENADAS DE NANOHILOS Y NANOTIRAS DE CO

Tesis para la obtención del grado de Doctor
en Ciencias Físicas.

Autor:

David González Trabada

Supervisor:

Dr. Manuel Vázquez Villalabeitia

Supervisor:

Dr. David Navas Otero

Tutor:

Dr. Manuel Hernández Vélez

Instituto de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Junio 2017

Dedicado a mi familia,
baluartes
de libertad, amor y disciplina.

Las revoluciones no son hijas del estómago,
son hijas del pensamiento

Soledad Gustavo

Agradecimientos

Quiero agradecer mi director de tesis el Profesor Manuel Vázquez Villalabeitia y al Dr. David Navas Otero por haberme ayudado tanto en esta carrera de fondo que es el Doctorado y haber tenido tanta paciencia, también a mi tutor el Profesor Manuel Hernandez Velez y su ayuda durante el Trabajo de Fin de Master. Agradecer el trabajo durante ese tiempo con Osvaldo de Melo y Saul Larramendi, ahí compruebo la creatividad y la capacidad de trabajo de los cubanos, guardando especial recuerdo de momentos muy divertidos (cuestión que volví a comprobar con Alfredo Jacas). Además, en ese tiempo publique mi primer trabajo científico.

Quiero recordar los primeros momentos con mis compañeros de grupo, tanto como a las personas que no eran del grupo y que se unían a cualquier fiesta o chupito time. Especial recuerdo de Laura con la que empecé a trabajar y aprendí los primeros pasos de electroquímica. También recordar Giovanni Badini, Karla Merazzo y Javier García por su ayuda en los primeros pasos en el laboratorio así como a la Dr. Agustina Asenjo y Dr. Rafael Pérez del Real por estar siempre ahí.

A mis compañeros de grupo y amigos Alejandro J., Juana, Rhimou, Cristina B., Ester P., por los buenos momentos, y a José Ángel, Ester C., Eider, Roberto Gañan por otros tantos.. y como no a Lina, Sandra y Luzkarime, bailadoras incansables. Especial recuerdo del grupo chileno Alejandro Pereira, Juan de Palma, Juan Escrig (todavía me duran las botas que me dio, son irrompibles) y Cristopher (no te duermas).

A muchos otros que pasaron por el grupo dejando huella en este periodo Doctorado que se cierra, como Jorge Alexis, Ali Fardi, Marcella Cogo, Dieivase Chrischon, Tobias Warnatz, Bin Tian, Eloy Pérez, Oscar Freire, Sonia Rodríguez, Ignacio Mínguez, Francisco Batallán, Oksana Chubykalo-Fesenko, Yuri Ivanov, David Serantes, Pablo Nieves,...

Quiero reconocer la vital labor de todas las instituciones dedicadas a fomentar e incentivar la investigación científica, sin las cuales todo este trabajo no sería posible. Agradezco al programa de becas FPI del Ministerio de Investigación y al Grupo de Nanomagnetismo del ICMN, también a la Universidad de Cambridge por acogerme durante mi estancia de 6 meses.

Especial recuerdo de Cambridge, I also want to thank Prof. Russell Cowburn and Dr. Amalio Fernández-Pacheco from University of Cambridge, and his group (Dishant, Tarun,

Shin-Liang, Rhodri, Spencer, Dorothee, Liam, Jihyun,..) for the opportunity of working with them. My stage in Cambridge was a very nice memories.

ÍNDICE

1	Introducción	1
1.1	Introducción a la Alumina Porosa	2
1.2	Nanoimprint	16
1.3	Nanohilos de Cobalto	17
1.4	Lineas de Investigación	23
2	Técnicas de Fabricación y Caracterización	25
3	Membranas Porosas Organizadas de Aluminio: Un solo paso de anodización a baja corriente	39
3.1	Diseño de un nuevo setup experimental	40
3.2	Equipo de Anodización	44
3.3	Ácido Fosfórico	46
3.3.1	El nuevo setup y el ácido fosfórico	48
3.3.2	El nuevo setup y la modulación en ácido fosfórico	51
3.3.3	Muestras de fosfórico: Morfología y análisis de densidad de corriente	55
3.4	Ácido Oxálico	57
3.4.1	El nuevo setup y ácido oxálico	58
3.5	Ácido Sulfúrico	61
3.5.1	El nuevo setup y el ácido sulfúrico	62
3.6	Conclusiones	65
4	Nanohilos de Cobalto. Dependencia con el pH y la Longitud	67
4.1	Influencia del pH y de la longitud en los nanohilos de Co	68
4.1.1	HRTEM y efecto del pH de disolución	73
4.1.2	Medidas de BLS	79
4.2	Influencia para alto pH (6-6.7) en los nanohilos Co	80

4.3	Influencia de los policristales fcc-hcp en los nanohilos Co	84
4.4	Media del grano y textura	88
4.5	Conclusiones	93
5	Nuevas nanoestructuras: Procesos de Impresión y Anodización	95
5.1	Obtención del sello original	97
5.2	Transferencia de los patrones al Aluminio (Imprint)	98
5.2.1	Superposición de impresiones sucesivas	100
5.2.2	Proceso de Imprint	104
5.3	Patrón de aluminio anodizado	105
5.4	Condiciones de Anodización: Primera Aproximación	106
5.4.1	Redes de Nanotiras y Nanocua­drados a partir de impresión sobre CD-ML y anodización con electrolito de ácido fosfórico	106
5.4.2	Redes de líneas, cuadrados y triángulos a partir de la impresión sobre DVD-ML y proceso de anodización en ácido fosfórico	108
5.4.3	Líneas BR-ML y el ácido fosfórico	112
5.5	Condiciones de Anodización: Segunda aproximación	114
5.5.1	Líneas BR-ML y el ácido fosfórico	115
5.6	Conclusiones	119
6	Nanotiras y Nanocua­drados de Cobalto	123
6.1	Fabricación y caracterización de Nanotiras de Co	123
6.2	Caracterización de redes de nanotiras dobles de Cobalto	125
6.2.1	Ciclos de histéresis mediante magnetometría VSM	125
6.2.2	Ciclos de histéresis mediante magnetometría de efecto Kerr	130
6.3	Caracterización de las redes de nanocua­drados de Cobalto	134
6.4	Conclusiones	136
7	Conclusiones	137
8	Trabajos futuros y prespectivas	141
A	Tablas de Anodización e Imprint	145
B	Software del Equipo de Anodización	148

Referencias

151

Capítulo 1: Introducción

A lo largo del siglo XX, el interés por los materiales magnéticos fue evolucionando hacia aspectos tecnológico como imanes permanentes, los dispositivos para almacenar memoria, sensores y materiales de aplicación en electrónica. Particularmente, dicha evolución condujo hacia aspectos de miniaturización con objeto de reducir tamaño, ampliar capacidad de almacenamiento de datos.

De aquí que la Nanociencia se situará como un campo de la investigación independiente y que actualmente estudia el comportamiento de los sistemas confinados a dimensiones cercanas al tamaño del átomo, los efectos del confinamiento y de baja dimensionalidad hacen que un material exhiba propiedades y fenómenos no observados en el material en volumen.

Las técnicas o métodos actuales de crecimiento de materiales permiten la fabricación de nanomateriales de gran interés industrial. En particular, en este trabajo nos interesan aquellos nano-objetos magnéticos, dentro de una gran variedad de geometrías como nanopartículas, nanohilos, nanotubos y antidots.

En las estructuras de baja dimensionalidad, 1-D y 2-D, la competición entre interacciones como el canje y la spin-orbita están confinadas a unos pocos nanómetros. Así, por ejemplo, el cobalto es un elemento ferromagnético que además puede cristalizar en dos estructuras con simetría cúbica o hexagonal. La relación entre los diferentes términos energéticos junto con su baja dimensionalidad determinará sus interesantes propiedades.

Top vs Bottom self-assembly

Hay diferentes técnicas de síntesis de materiales que generalmente se pueden agrupar en dos tipos: Top-Down y Bottom-Up. La primera aproximación consiste en ir del material en volumen a su nano-objeto por medio de divisiones sucesivas. La segunda es construir el nano-objeto a partir de por elementos más pequeños.

Como ejemplos de técnicas Top-Down podemos citar los diferentes tipos de litografías como electron beam lithography (EBL), X-ray lithography (XRL) o laser interference lithography (LBL). Sin embargo, presentan algunas desventajas como su límite en la resolución óptica o en los ataques químicos, normalmente estos límites se encuentran alrededor de 10 nanómetros, o por otra parte la superficie posible de fabricación. La ELB, por ejemplo, tiene un límite de área entre 2×2 - 10×10 mm², una superficie muy pequeña comparado con las necesidades industriales.

Las técnicas Bottom-Up están basadas en procedimientos químicos ya que las moléculas son más convenientes para construir nano-objetos que los átomos. Las moléculas son sin embargo menos reactivas que los átomos. La ventaja de estos métodos es que suelen ser más baratos que las técnicas Top-Down.

Una de las técnicas Top-Down consiste en crecer una red de poros mediante anodización de aluminio. En el proceso de oxidación de aluminio a alúmina en superficie se obtiene el auto-ensamblado de poros en la alúmina mediante un proceso de doble anodización, desarrollado por Masuda y Fukuda [1, 2].

Otra alternativa consiste en la combinación de las dos técnicas Bottom-Up y Top-Down, tomando las ventajas de cada una. Un ejemplo sería la combinación de la anodización con algún tipo de impresión mecánica en el aluminio para así dirigir y controlar mejor la anodización.

1.1 Introducción a la Alumina Porosa

En atmósfera ambiente, el proceso de oxidación del aluminio se produce rápidamente mediante el recubrimiento de una capa de óxido de 2-9 nm de espesor. Esta capa de este óxido crece hasta que se satura de oxígeno y constituye una protección del aluminio. Esta capa barrera protege de una mayor oxidación al tiempo que reduce su conductividad eléctrica. Esta capa, que es muy fina en condiciones normales, se puede incrementar en condiciones especiales.

En los primeros años 1920, este hecho fue aplicado a escala industrial para proteger las partes metálicas de la corrosión del mar. Es más, hay otros metales conocidos como válvulas metálicas (valve metals) que pueden ser pasivados de la misma manera que el aluminio. Ejemplos de estos elementos son el titanio, vanadio, zirconio, hafnio, niobio, tántalo y tungsteno, donde la capa de óxido puede tomarse como una superficie funcional.

Se acepta generalmente que la naturaleza del electrolito usado para la anodización de aluminio es un factor clave que determina el tipo de óxido que crece en la superficie. La anodización del aluminio puede dar lugar a dos tipos de óxido: una capa barrera continua y una capa de óxido.

La capa barrera es muy fina, densa y es un dieléctrico compacto el cual se forma en la base de los poros. Esta capa barrera tiene la misma naturaleza que el óxido que se forma de manera natural. Esta capa es aislante e imposibilita cualquier electrodeposición posterior de cualquier metal en los poros [3–5].

En contraste, la anodización y el crecimiento de alúmina está asociada con la disolución del óxido o/y la deformación plástica del aluminio dependiendo del modelo que se usa para explicar el modelo de crecimiento.

Aunque los modelos de crecimiento de alúmina, de la cinética química del mismo y las simulaciones teóricas que lo explican están más allá del objetivo de este trabajo, se desarrolla a continuación una descripción detallada de estos procesos.

Equipo de Anodización

El sistema convencional de anodización que se utilizará es una celda cilíndrica de teflón, un material no-reactivo con los ácidos y que permite un buen aislamiento térmico.

Un agujero de la base de su interior permite situar un disco de aluminio que queda fijado contra una goma, dejando el recipiente listo para contener un líquido en su interior, esto se realiza con un soporte de cobre. Dicho cilindro-soporte de cobre se dispone sobre una placa de cobre que se encuentra a baja temperatura permanentemente refrigerada (ver Figura 1.1).

La temperatura de refrigeración del líquido se controla mediante un refrigerador (modelo Haake Phoenix II C25P) y el líquido frío recorre las placas de Cobre, enfriando por contacto el soporte de cobre y el sistema de anodización en general.

El circuito eléctrico establecido para poder anodizar consta, de la muestra de aluminio que actúa como ánodo (es el contacto positivo), y el cátodo es una malla de Platino (99.9% pureza). El cátodo es situado a 20 mm del ánodo.

El voltaje en continua se obtiene por una fuente Keithley 2004 Sourcemeter. Un programa de LabView monitoriza la densidad de corriente y controla automáticamente el experimento.

Por otra parte, el líquido debe ser agitado de modo continuo para mantener su temperatura homogénea. De tal manera que en la parte inferior del cilindro no se acumulen los iones o las burbujas de oxígeno provenientes de la anodización. La marca del agitador es IKA RW11.

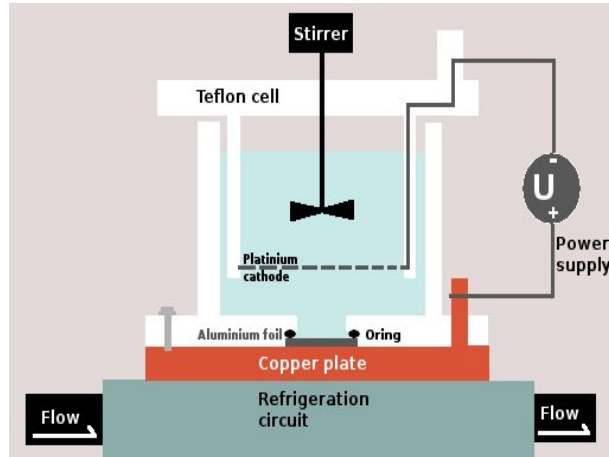


Fig. 1.1: *Setup de Anodización, la celda de teflón contiene el ácido y la muestra se encuentra en la parte inferior de la celda y en contacto al soporte de cobre.*

El proceso de anodización

El procedimiento de síntesis de alúmina porosa se realiza a partir de un disco de aluminio de alta pureza (99.999%). Las láminas de alta pureza son limpiadas con acetona y etanol (5 min. en un baño de ultrasonidos) con objeto de eliminar impurezas de la superficie antes de proceder a anodizar.

Un proceso de electropulido reduce la rugosidad del disco, y se realiza mediante una solución de etanol y perclórico ($HClO_4$) en proporción 1:4 a temperatura próxima a 0° C. Durante el proceso electrodeposición, el electrolito debe ser agitado vigorosamente.

Entonces, el proceso de anodización tiene lugar y debe llevarse acabo en las condiciones que se requiera para obtener un determinado diámetro de poro D_p y una distancia interporo D_{int} . Los procedimientos más comunes para obtener un arreglo hexagonal son:

- a) 1. Dos pasos de anodización suave o mild anodization, el proceso se muestra en la Figura 1.2. En la primera los poros crecen de manera aleatoria y en la segunda estos poros usan el patrón dejado por la primera anodización para crecer ordenadamente.

Previamente a la segunda, los poros son atacados y se disuelve la alúmina porosa mediante una disolución de 0.2 M y 0.5 M de fosfórico durante 12 horas a 35°C). Estas anodizaciones pueden llevarse a cabo en las mismas condiciones, aunque no necesariamente.

- b) Un solo paso de anodización dura o en hard anodization, donde la densidad de corriente es muy superior que en el caso anterior, por ello la capa de óxido que crece es mayor. El equipo es parecido salvo alguna modificación en la refrigeración.

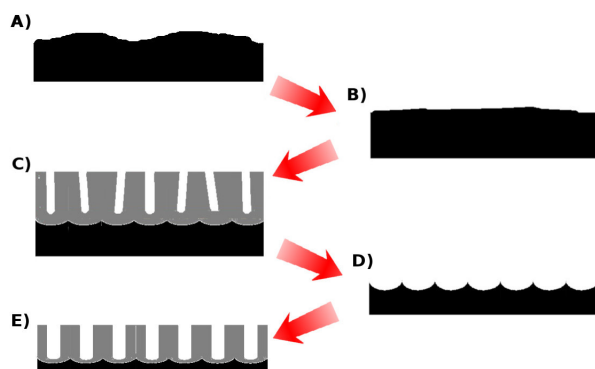


Fig. 1.2: Doble Anodización: la lámina en A) presenta una rugosidad mayor que la lámina B), después del electrodepulido por disolución de perclórico. La primera anodización sirve para crecer poros al azar C), después del proceso de anodización, se eliminan químicamente los poros D) y se realiza una segunda anodización en las mismas condiciones que la primera, los poros crecen con una sola orientación y ordenados.

Después del proceso de anodización, puede separarse el sustrato de aluminio de la membrana de alúmina mediante un proceso de ataque químico con una disolución compuesta por cloruro de cobre-ácido clorhídrico (CuCl_2 :0.1 M/ HCl :3 M) sobre el aluminio.

Es posible también hacer un ataque químico sobre la alúmina para agrandar el diámetro de los poros o abrirlos por el lado en que están cerrados. Este proceso se conoce como apertura de poros y se realiza mediante un ataque en fosfórico 0.5 M durante 2 h a 30° C.

El proceso de doble de anodización es llevado a cabo en sulfúrico, oxálico o fosfórico ya que permite obtener un buen ordenamiento de los poros. Para los procesos de un solo paso y debido a su alta corriente se usa sulfúrico y oxálico (mirar tabla [Anodización Mild, Hard y Pulsada](#)).

Reacciones en Alumina Porosa

Las reacciones tienen lugar en la interfase del cátodo electrolito-óxido así como en la de metal-óxido debido a la migración de iones O^{2-} y Al^{3+} . Los iones transportados son los causantes de la corriente y su movimiento les lleva a la migración y difusión dentro del aluminio. La difusión determina la localización del óxido, el grado de oxidación, su disolución y la incorporación de impurezas.

La alumina porosa crecida se puede dividir en dos zonas:

- a) el óxido cerca la interfase entre la superficie del aluminio y la superficie del metal, este óxido esta formado por alumina pura,
- b) el óxido cerca de la interfase entre el óxido de aluminio y el electrolito, que además contiene trazas de iones del ácido usado en la anodización, por ejemplo SO_4^{2-} , CO_4^{2-} o PO_4^{3-} .

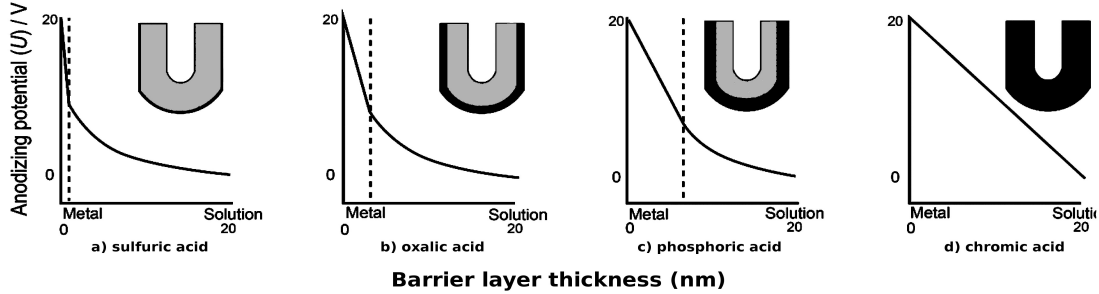
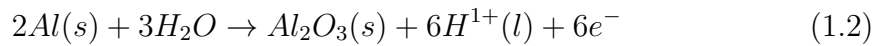
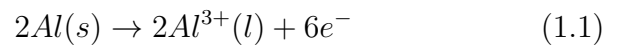


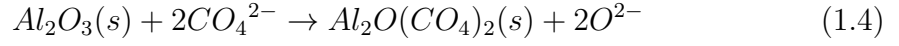
Fig. 1.3: La distribución del potencial y del campo eléctrico a lo largo de la capa barrera de membrana de aluminio para diferente ácidos. Esta Figura se basa en las investigaciones de Thompson [6].

Cuando la reacción de oxidación ocurre en la interfase metal-óxido, en la interfase electrolito-óxido o algún sitio intermedio en donde se forma el óxido las reacciones químicas para el ácido oxálico se escriben:

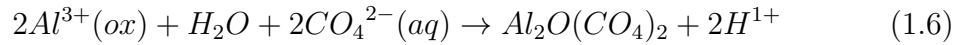
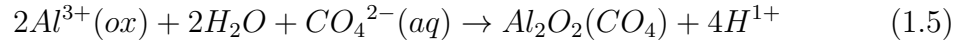
- interfase metal-óxido (ánodo).



- óxido-area dopada de iones.



- interfase electrolito-óxido (cátodo):



El agua es dividida por el potencial, por lo tanto hay oxígeno e hidrógeno, este oxígeno es usado como fuente de oxígeno para la oxidación, el hidrógeno es absorbido por el cátodo de platino y posteriormente eliminado por la agitación del líquido en forma de burbujas de hidrógeno.

En el ánodo, la fuerza eléctrica conduce la formación del óxido en la interfase de metal/óxido por migración y en menor medida difusión de iones O^{2-} y aniones OH^- presentes en el electrolito.

Al mismo tiempo, la disolución tiene lugar en la interfase electrolito/óxido, con iones Al^{3+} entrando en la solución para formar una capa de óxido. La reacción de oxidación está acompañada por la disociación y otros iones son incorporados en la capa de óxido (mirar Figura 1.5).

Otro tipo de reacción es posible, la que se produce en el electropulido que es la expresada en la ecuación 1.1, se da cuando los ácidos son muy concentrados. Este proceso se usa para obtener una superficie muy brillante y como preparación de la muestra para un posterior anodizado.

Procesos Galvanostáticos y Potenciostáticos

Como se discutió en la sección anterior [Reacciones en Alumina Porosa](#), el proceso de anodización da lugar a la formación de una capa continua de alúmina, o capa barrera, seguida de una estructura de óxido poroso. Dicha configuración se origina tanto para anodizaciones realizadas a voltaje constante (método potenciostático) como a corriente constante (método galvanostático).

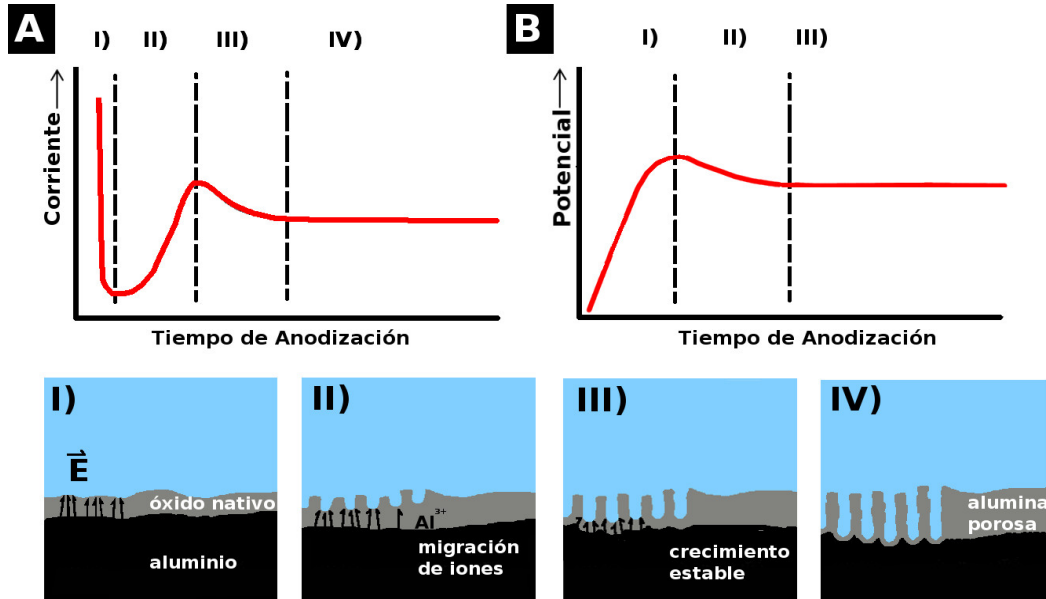


Fig. 1.4: El esquema del crecimiento de poros, potencioestático (A) y galvanostático (B), en la parte superior se observa un crecimiento estable en cada parte de la curva, (I) la capa barrera comienza a crecer en la superficie, (II) concentración de los campos eléctricos en las partes concavas y pits, la resistencia incrementa la eficiencia de la corriente (III), de aquí que la corriente o el voltaje es necesario para mantener un crecimiento estable del crecimiento del poro (IV) alcanzando un valor de corriente/voltaje constante.

Las gráficas de anodización para el método potencioestático (Figura 1.4) muestran una primera etapa donde la corriente aplicada decrece hasta alcanzar un mínimo (Estado I en la Figura 1.4). A partir de la ley de Ohm (ecuación 1.7), podemos concluir que dicha reducción en la corriente aplicada se debe a un aumento de la resistencia en el sistema y cuyo origen es la formación de la capa barrera de óxido.

Por otro lado, las gráficas de anodización para el caso galvanostático (Figura 1.4) muestran un incremento progresivo del voltaje aplicado hasta alcanzar un máximo (Estado I en la Figura 1.4). Usando la ley de Ohm (ecuación 1.7), podemos concluir que el comportamiento del voltaje se corresponde con un aumento de la resistencia del sistema debido a la formación de la capa barrera de óxido.

Como consecuencia del crecimiento de la capa óxido, la resistencia en el ánodo decrece linealmente. El óxido de aluminio es un aislante y por eso la corriente decrece en modo potencioestático. En contraste, en galvanostático, el potencial se incrementa continuamente hasta cierto valor como muestra la capa barrera, debido al crecimiento de la capa barrera se incrementa la resistencia y la corriente guarda una relación constante durante

el proceso, entonces el incremento sigue la relación:

$$V = R \cdot I \rightarrow I = \frac{V}{R} \quad (1.7)$$

En una segunda etapa (estado II), las líneas de corriente se concentran en determinados puntos, preferentemente en imperfecciones o defectos donde el espesor de la capa barrera es menor. Dicha concentración de corriente da lugar a un aumento local de la temperatura que origina la disolución de la película de óxido y consecuentemente, la formación de los poros. Mientras en el caso potencioestático se observa un aumento de la corriente aplicada, el galvanostático presenta una reducción del voltaje aplicado. Ambas situaciones corresponden a una disminución en la resistencia del sistema.

Finalmente, el proceso de anodización alcanza una etapa estable (estado III) donde tanto la velocidad de crecimiento de la alúmina como de la disolución localizada en el interior de los poros alcanzan valores constantes. De este modo, podemos obtener membranas porosas de alúmina con una capa barrera de espesor constante. Con el paso del tiempo, los poros crecidos aleatoriamente, sufren un proceso de auto-organización y se ordenan en una estructura hexagonal compacta.

Capa Barrera y Volumen de Expansión

Durante el proceso de anodización, los iones de oxígeno O^{2-} y aluminio Al^{3+} migran a lo largo de la estructura, dando lugar a la formación de tres interfases (descritas 1.3 y 1.1).

La disolución localizada de la alúmina es el proceso fundamental para la formación correcta de la estructura porosa ya que permite la difusión de los iones de oxígeno en el aluminio.

Para un potencial de anodización dado (U), la densidad de corriente (j) es inversamente proporcional al logaritmo de la capa barrera t_b siguiendo la ecuación:

$$j = j_o \cdot \exp \beta E = j_o \cdot \exp \beta \Delta U / t_b \quad (1.8)$$

De esta ecuación, podemos concluir que el espesor de la capa barrera aumenta con la densidad de corriente aplicada.

Por otro lado, la transformación de aluminio en óxido de aluminio origina una expansión

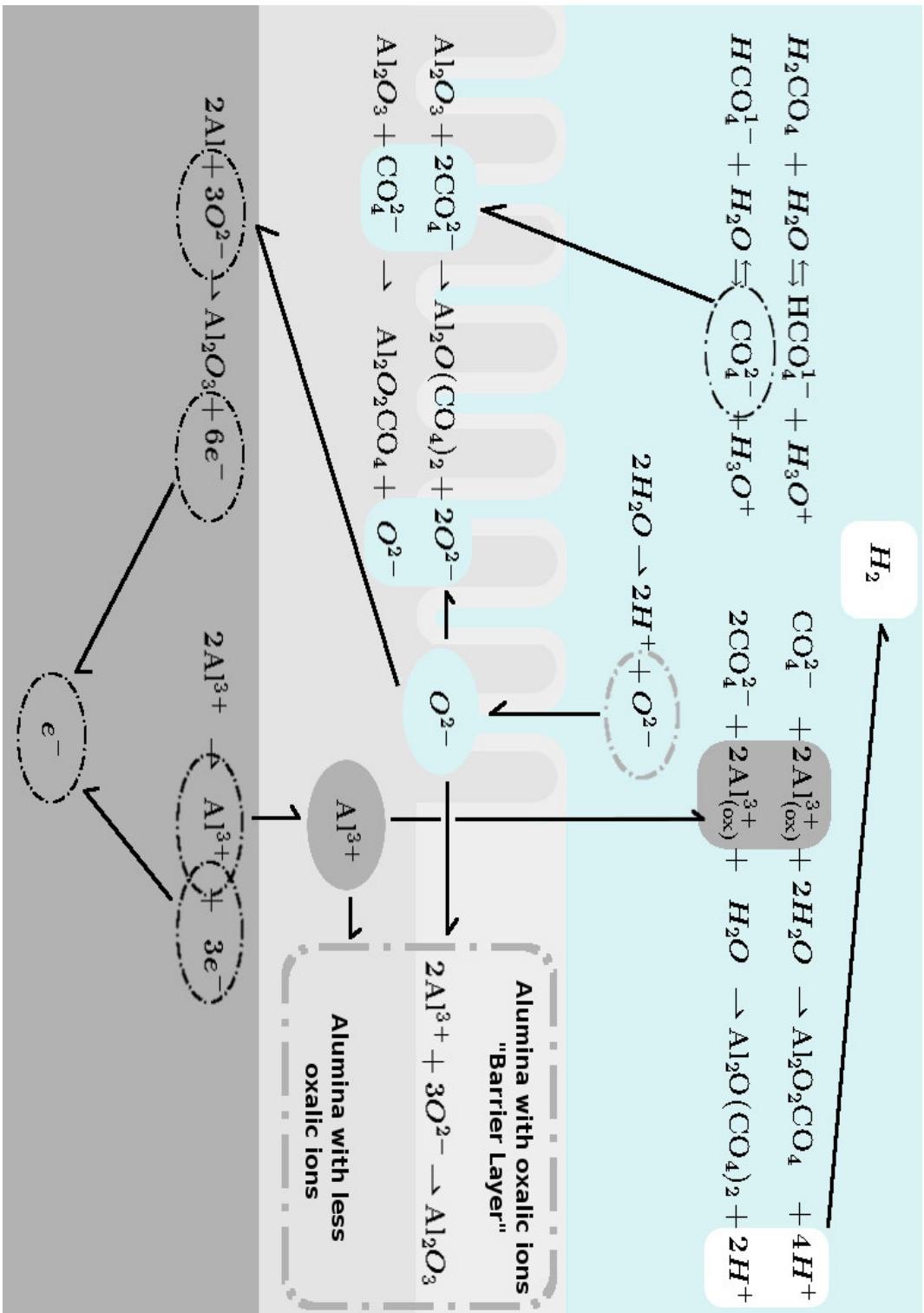


Fig. 1.5: Esquema de las reacciones descritas y de la difusión/migración de los iones Al^{3+} y O^{2-}/OH^- .

volumétrica de aproximadamente un factor 2. Dicha expansión volumétrica origina tensiones mecánicas en la interfase óxido/metal. Como la muestra anodizada no se puede extender en el plano más allá del área anodizada, esta expansión tiene lugar en la dirección perpendicular y origina la formación de la membrana porosa.

Modelos de crecimiento: Field Assited Dissolution (FAD) y Field Assisted Flow (FAF)

A pesar de conocerse los procesos de expansión volumétrica y la migración de los diferentes iones, los mecanismos de formación de alúmina nanoporosa no están completamente comprendidos. Actualmente, existen dos modelos que intentan dar explicación a este fenómeno:

- a) Field Assited Dissolution (FAD): es el modelo tradicionalmente usado y donde el crecimiento del poro se atribuye a la disolución localizada del óxido de aluminio debido a la concentración del campo eléctrico en la interfase del electrolito-óxido (descrito en las secciones anteriores). Dicha disolución de la capa barrera permite la continua migración de iones de O^{2-}/OH^- en la interfase óxido-metal, así como de iones de hidrógeno y hacia la solución electrolítica.
- b) Field Assisted Flow (FAF): En diferentes trabajos, la incorporación al aluminio de una capa delgada de otro material (Hafnio, Neodimio o Tungsteno) ha permitido estudiar el proceso de migración de los iones en el crecimiento de la alúmina y consecuentemente la formación del poro. Cuando el proceso de anodización alcanza dicha capa delgada, esta se deforma y reorganiza permitiéndonos estudiar el movimiento de los átomos de aluminio y alúmina (ver Figura 1.6). Dado que los movimientos de masa que exhiben las capas de referencia no se pueden explicar por una disolución simple o una migración de iones, se ha propuesto que el aluminio se desplaza desde el centro a los bordes de la muestra anodizada. Esta migración de material, basada en la plasticidad del aluminio, explica tanto la aparición de tensiones mecánicas como la expansión del volumen sufrido por el aluminio durante su conversión a óxido.

Sin embargo, ninguno de los dos modelos por separado es capaz de dar una explicación coherente a los diferentes casos estudiados. Recientemente, se ha propuesto la posibilidad

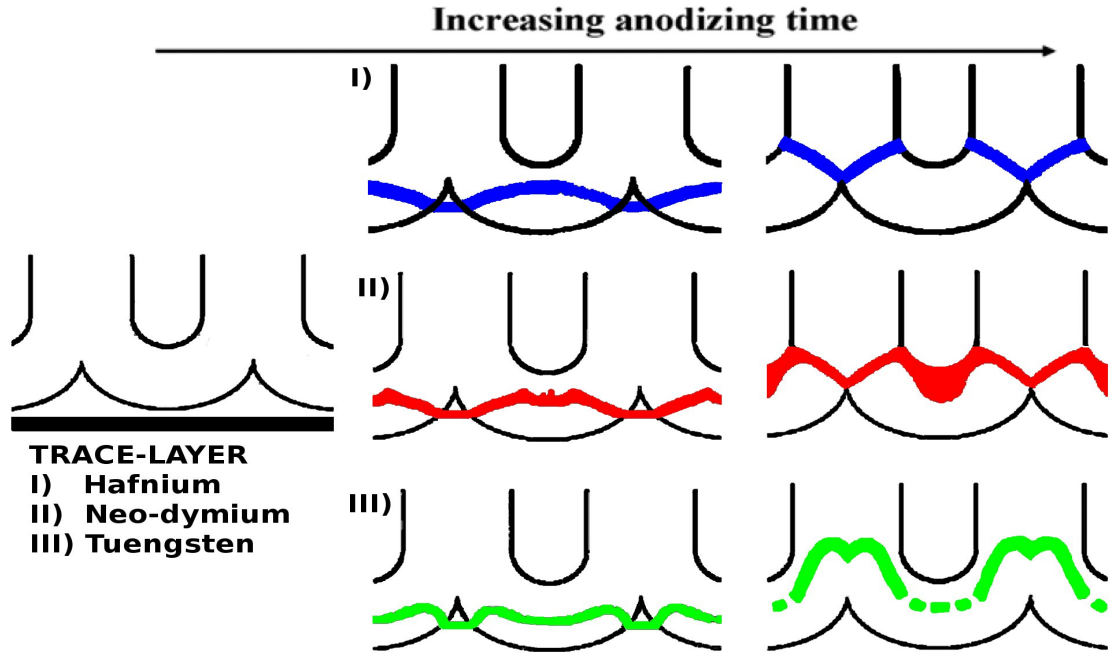


Fig. 1.6: Diagrama que compara los efectos de la anodización en (I) Hafnium, (II) Neo-dymium, y (III) Tungsten en la alúmina porosa formada por ácido fosfórico. La Figura fue modificada y reproducida con permiso de [7].

de que ambos procesos tienen lugar durante el crecimiento de la alúmina porosa y que su rol depende de la densidad de corriente aplicada. De este modo, FDA es el dominante en aquellas anodizaciones realizadas bajo la aplicación de una baja densidad de corriente, mientras FAF es más importante a altas densidades de corriente. De este modo, se ha confirmado que usando electrolitos con base en ácido sulfúrico o fosfórico, la transición en el mecanismo de formación de las nanoestructuras se origina a unas densidades de corriente aplicadas de 0.6 o $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente. Para ácido oxálico y ácido malónico, el modelo de plasticidad (FAF) se ha usado para justificar el ordenamiento en aquellos procesos con densidades de corriente mayores que $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [8–12]

Forma del Poro y separación entre poros

Los diferentes parámetros de anodización utilizados, voltaje y corriente aplicados, el tipo de electrolito, el tiempo de anodización y la temperatura, afectan al diámetro y longitud de los poros así como a la separación entre ellos y a su grado de organización (Figure 1.7).

Las condiciones requeridas para obtener plantillas porosas ordenadas en una configuración hexagonal centrada han sido descritas en la tabla [Condiciones de Anodización](#). Bajo

la aplicación de estas condiciones, se ha confirmado que las muestras presentan alrededor de un 10% de porosidad que corresponde a una expansión volumétrica de 1.2 [13].

Aunque es aceptado que la distancia entre poros depende proporcionalmente con el potencial aplicado, la alta densidad de corriente observada en el modo potencioestático da lugar a cambios tanto en la porosidad de la muestra como en la distancia entre poros. Este aspecto será tratado en detalle en la siguiente sección.

Distancia entreporos:

$$D_{int} = D_p + 2t_w(nm) \quad (1.9)$$

donde D_p es el diametro del poro y t_w la anchura de pared. La densidad del poro:

$$\rho = \left(\frac{2}{\sqrt{2}D_{int}^2} \right) \times 10^{14} cm^{-1} \quad (1.10)$$

Porcentaje de porosidad:

$$P = \left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \right) \times \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right) \quad (1.11)$$

Porosidad:

$$P = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{D_{int}} \right)^2 \quad (1.12)$$

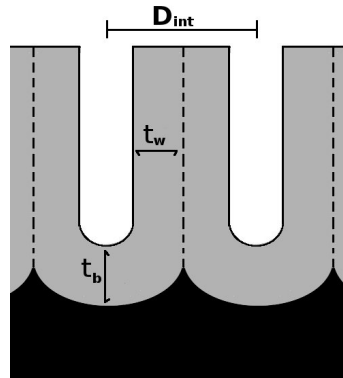


Fig. 1.7: Diagrama de una membrana de alúmina porosa.

Anodización Mild, Hard y Pulsada

Las membranas de alúmina se pueden fabricar utilizando diferentes regímenes de anodización: Mild Anodization (MA) or Hard Anodization (HA).

La anodización MA ha sido tradicionalmente utilizada en investigación. Sin embargo, su aplicación en la industria es reducida al obtenerse alúmina con una baja tasa de crecimiento ($1\text{--}6 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$) y que provoca la necesidad de largos procesos de anodización (de hasta varios días). Por otro lado, la anodización HA se ha incorporado a diferentes procesos industriales gracias a su alta tasa de crecimiento ($50\text{--}100 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$).

La principal diferencia entre ambos tipos de anodización es la densidad de corriente aplicada. Mientras que una anodización MA presenta $j = 30\text{--}250 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ valores mayores, de hasta dos órdenes de magnitud, se han utilizado en anodizaciones HA ($j = 1\text{--}5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). En estos valores de corriente se ha observado que tanto el diámetro y longitud de los poros, como la distancia entre ellos y el espesor de la capa barrera dependen del tipo de anodización utilizada.

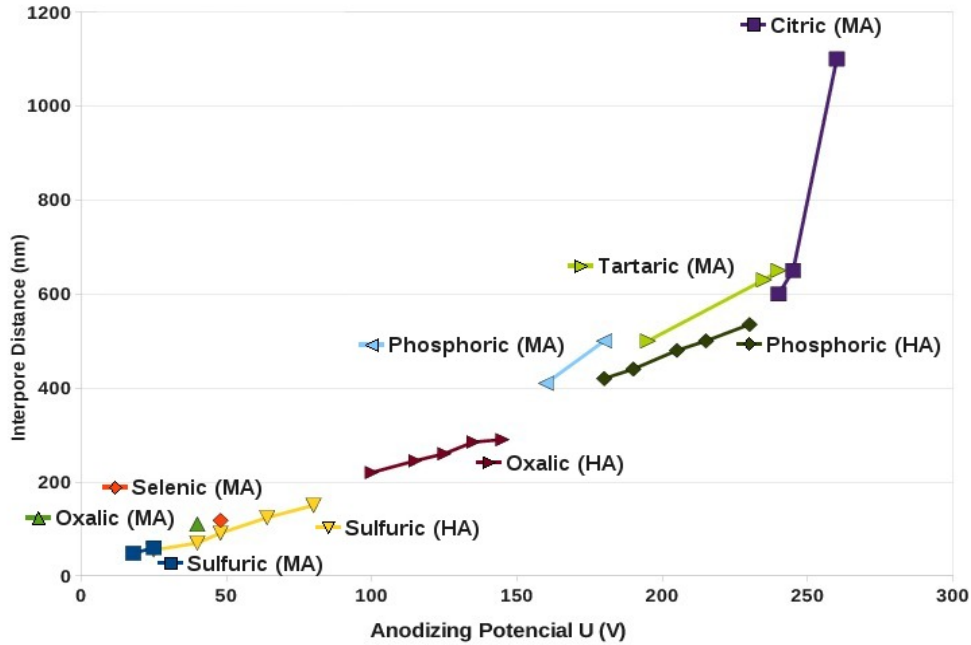


Fig. 1.8: Distancia entre poros D_{int} como función del potencial aplicado en para diferentes ácidos

Dado que la corriente aplicada está relacionada el intercambio y migración de iones y consecuentemente con la expansión del aluminio al convertirse en alúmina, dicha expansión es mayor para HA que para MA [1, 5, 14–20].

En la literatura se han descrito diferentes situaciones que podemos resumir en:

- La porosidad decrece de 10% [14, 21] a 3–6% [13].
- La distancia entre poros varía entre 1.6–2.0 nmV⁻¹ [3, 22] y 2.5 nmV⁻¹ [14, 23, 24], para MA y HA, respectivamente.
- Un incremento de la corriente de 1500 a 4000 Am⁻² en modo potenciostático (195 Voltios) muestra un decrecimiento en el diámetro de poro de 380 a 320 nm [25].
- El diámetro de poro varía según la gráfica 1.8 y mediante la expresión:

$$D_{int} = k \cdot V \begin{cases} 2.5(nm/V) \leq k \leq 2.8(nm/V) & \text{para MA [13, 23, 26]} \\ 1.5(nm/V) \leq k \leq 2.0(nm/V) & \text{para HA [21, 26–28]} \end{cases} \quad (1.13)$$

La anodización HA presenta algunos inconvenientes como el aumento de la temperatura, debido a las altas densidades de corriente aplicadas, y que origina imperfecciones en las muestras obtenidas. Para resolver este problema, se han propuesto varias alternativas como realizar diferentes etapas de anodización HA y MA [29], o realizar una anodización transitoria (TA) que combina los dos tipos de anodizaciones [15, 18, 29–31].

La combinación de distintos voltajes y corrientes durante el proceso de anodización hace que los poros se recombinen o se dividan con el fin de poder reducir o aumentar la densidad de corriente aplicada. Por ello es posible dividir un poro de manera consecutiva reduciendo el voltaje en diferentes pasos [32–34].

La combinación de anodizaciones MA y HA origina tensiones mecánicas que implican la aparición de inhomogeneidades en las membranas porosas de alúmina [35].

Ensanchamiento del diámetro del poro

En la sección [subsec:ch01-txp](#) se describió el proceso químico utilizado para remover la parte inferior de los poros. El mismo ataque químico puede utilizarse en toda la membrana y el diámetro del poro se puede ensanchar de un modo controlado [36].

La eficacia de dicho ataque depende de la composición química de la alúmina. Este hecho provoca que existan diferencias entre las muestras crecidas mediante anodización MA o HA. Por ejemplo, cuando una membrana modulada (anodizada mediante pulsos MA y HA) es sumergida en una solución 0.5 M de ácido fosfórico, a 35°C y durante 130-150 min., se confirma que el proceso de disolución es más efectivo en las regiones crecidas mediante anodización HA. Esta idea ha sido utilizada para fabricar estructuras nanoporosas en 3D [31].

1.2 Nanoimprint

Una alternativa al proceso de anodización en dos etapas, es la combinación de un proceso de impresión (Nanoimprint, NIL) y una etapa de anodización. El proceso de impresión transfiere el patrón del molde al sustrato de aluminio. A continuación, el aluminio pre-patronado es anodizado y los poros son obligados a crecer siguiendo la geometría del patrón utilizado. Dicha metodología permite fabricar membranas de alúmina porosa con ordenamiento perfecto y diferentes geometrías. Además, este proceso es más fácil de introducir en procesos industriales ya que es más rápido y reproducible que la anodización en dos etapas.

En la literatura podemos encontrar diferentes técnicas para el pre-patronado de sustratos de aluminio como son las técnicas de fotolitografía, litografía por interferencia o litografía por haz de electrones [37]. Sin embargo, estos métodos presentan algunos inconvenientes como un alto coste económico y la dificultad de patronar áreas grandes. Con el objetivo de superar estos inconvenientes se han propuesto algunas alternativas como la litografía por nanoimprint (NIL) y sus diferentes variantes (roll imprint, impresión inversa, impresión mediante ultrasonidos, etc. Figura 1.9).

La gran ventaja de los procesos NIL sobre las demás técnicas es la capacidad de preparar patrones 3D y en grandes superficies (de hasta decenas de cm^{-2}) [37].

Smart imprint

La teselación o diagrama de Voronoi consiste en dividir el espacio en diferentes regiones en función de la distancia entre los puntos y estas regiones se conocen como celdas de Voronoi [38]. Si los puntos siguen un arreglo hexagonal, la celda que generan es del tipo

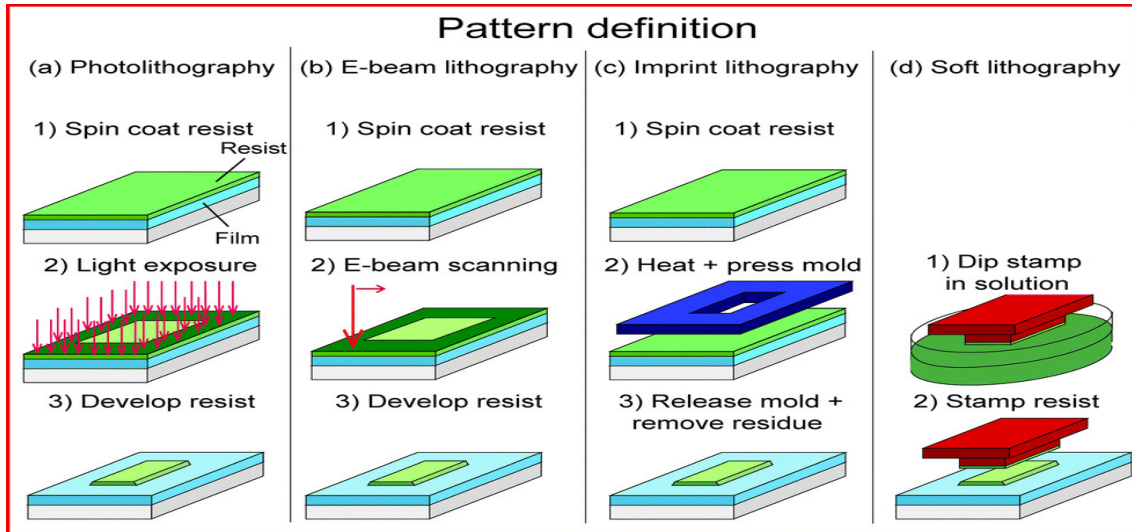


Fig. 1.9: A) Ilustración del esquema del proceso nanoimprint, B) litografía de haz de electrones, C) litografía y D) litografía blanda.

de panal de abeja; si tiene una configuración cuadrada se genera una red de cuadrados o de rectángulos según las dimensiones utilizadas.

Un paso más allá en la fabricación de nanoestructuras de alúmina porosa mediante NIL se ha denominada como Smart Imprint. En este caso, se ha demostrado que no es necesario que toda la superficie del aluminio sea pre-patronada. Es decir, no es necesario pre-patronar la posición de cada poro individualmente, sino que basta con generar algunos puntos que actúan como puntos de anclaje, o referencia, y que la anodización usará para generar poros ordenados en toda la superficie de la muestra. En resumen, los puntos no generados por el patrón de impresión se forman siguiendo una teselación de Voronoi (ver Figura 1.10).

Finalmente, y con un adecuado ajuste de las condiciones de anodización (según la Figura 1.8), se pueden obtener muestras de alúmina porosa perfectamente ordenadas en grandes áreas y distintas geometrías.

1.3 Nanohilos de Cobalto

Los nanohilos son sistemas uni-dimensionales de gran interés científico y tecnológico. Respecto a la investigación básica, los nanohilos nos dan la posibilidad de estudiar la aparición de nuevas propiedades físicas asociadas a efectos de dimensionalidad. Desde un punto vista tecnológico, sistemas unidimensionales han sido implementados en circuitos

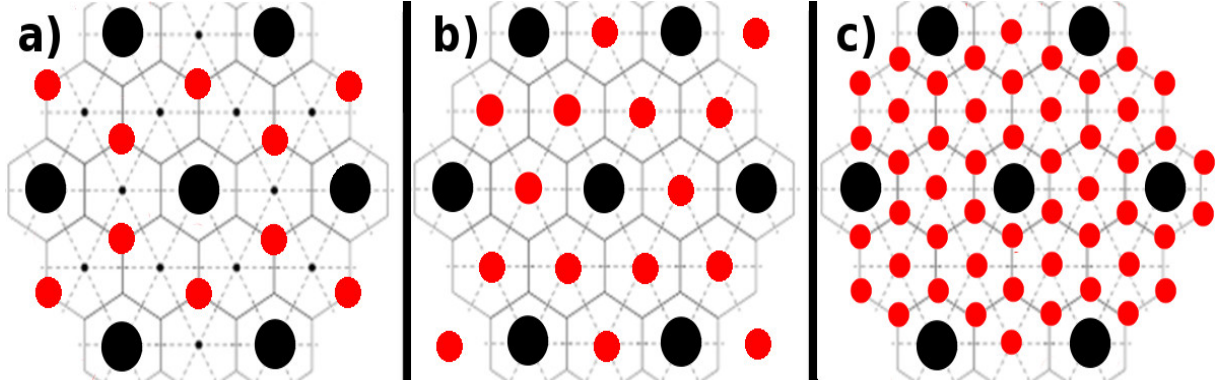


Fig. 1.10: Diagramas de Voronoi. Los puntos negros más grandes corresponden con los puntos de nucleación forzados por el patrón y los puntos rojos son los poros crecidos mediante un proceso de auto-organización. La distancia entre poros es a) $2l$, b) l and c) l , donde l es la separación de una estructura hexagonal compacta.

integrados como elementos sencillos.

Con el fin de interpretar el comportamiento magnético de un arreglo de nanohilos es necesario conocer la energía de anisotropía dado que es ella la encargada de determinar la respuesta magnética en cada caso. La constante de anisotropía magnética (K) determina la tendencia de la imanación a orientarse según ciertas direcciones (ejes de fácil imanación) [39]. Para determinar la anisotropía magnética efectiva de un nanohilo de Co nos centraremos en estudiar el efecto sus dos contribuciones principales: anisotropía magnetocristalina y anisotropía de forma. Mientras la anisotropía magnetocristalina depende de características intrínsecas del material (estructura cristalina), la anisotropía de forma es una propiedad extrínseca (geometría del nanohilo). Sin embargo no debemos olvidar la existencia de otras contribuciones como son la anisotropía magnetoelástica y las interacciones magnetostáticas entre nanohilos.

El término magnetocristalino surge de la preferencia de la magnetización a situarse a lo largo de ciertos ejes cristalográficos del material, como son la $[0002]^{hcp}$ para el Co. Fue en 1929 cuando Akulov mostró que la energía de anisotropía cristalina (E_{crist}) en cristales con estructura cúbica se puede expresar en términos de una expansión en serie de los cosenos directores de la imanación en relación a los ejes cristalinos [40].

Para un cristal cúbico, siendo α_1 , α_2 y α_3 los cosenos directores de la imanación, obtenemos:

$$E_{crist} = K_0 + K_1(\alpha_{12}\alpha_{22} + \alpha_{22}\alpha_{32}) + K_2(\alpha_{12}\alpha_{22}\alpha_{32} + .. [41] \quad (1.14)$$

De este modo, la anisotropía magnetocrystalina para diferentes direcciones en un sistema con estructura cristalina cúbica es:

Anisotropía cúbica							
[u v w]	a	b	c	α_1	α_2	α_3	E_{ani}
[100]	0	90	90	1	0	0	K_0
[110]	45	45	90	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0	$K_0+K_1/4$
[111]	54.7	54.7	54.7	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$K_0+K_1/3+K_2/27$

Tabla 1.1: Direcciones del eje fácil, media y dura imanación para un cristal cúbico

En los cristales con estructura hexagonal hcp, el eje c es típicamente la dirección de fácil imanación mientras que cualquiera de las direcciones en el plano basal serán direcciones de difícil imanación. En estas condiciones, E_{crist} solo dependerá del ángulo entre la dirección del vector de imanación y el eje $c(\theta)$:

$$E_{crist} = K_0 + K_1(\cos(\theta))^2 + K_2(\cos(\theta))^4 \quad [41] \quad (1.15)$$

y donde K_0 , K_1 y K_2 son las constantes de anisotropía de orden creciente. Generalmente, no son necesarias potencias superiores del desarrollo e incluso en algunos casos el valor de K_2 es tan pequeño que es despreciable. Además, como K_0 es independiente del ángulo, será ignorado ya que por lo general solo interesa el cambio en la energía cuando la imanación rota de una dirección a otra. En particular, las constantes de anisotropía de Cobalto en estructura hcp es:

Anisotropía Magnetocrystalina Co	
K_1	$5-4.5 \cdot 10^5 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$
K_2	$1.5 \cdot 10^4 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3}$

Tabla 1.2: Constantes de anisotropía del Co

El término de anisotropía de forma depende de la geometría macroscópica del material ferromagnético y es menor cuando éste se encuentra imanado a lo largo de su eje geométrico más largo (su eje de fácil imanación). Considerando un elipsoide de revolución con semi-eje mayor de longitud b, dos semi-ejes menores de longitud a y existiendo un

ángulo θ entre el vector de magnetización y el eje b, la anisotropía de forma viene dada por la expresión:

$$E_{for} = 1/2\mu_0 M_s^2 N_b + 1/2(N_a - N_b)M_s^2 \text{sen}^2(\theta) \text{ [41]} \quad (1.16)$$

donde N_a y N_b son los coeficientes desimanadores a lo largo de los ejes b y a respectivamente. Para un cilindro largo, como ocurre en todas nuestras muestras, los factores desimanadores se pueden aproximar por:

$$N_a = 2\pi \quad (1.17)$$

$$N_b = 0 \quad (1.18)$$

y la expresión se reduce a:

$$E_{for} = \pi\mu_0 \cdot M_s^2 \text{sen}^2(\theta) \text{ [41]} \quad (1.19)$$

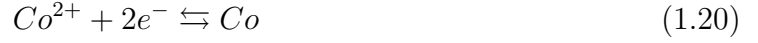
Por lo tanto, el comportamiento magnético de nuestro nanohilos vendrá determinado por la competición entre estos dos términos de la anisotropía magnética. En la literatura, se ha observado que la estructura cristalina de nanohilos de Cobalto puede ser modificada mediante variaciones en las condiciones de electrodeposición. Se han preparado nanohilos de Co policristalinos con estructura hcp, fcc e incluso una combinación de ambos. Estas dos texturas de Cobalto presentan diferentes propiedades magnéticas:

- a) La textura hcp solo tiene un eje de magnetización (eje-c), mientras que fcc presenta cuatro ejes de fáciles.
- b) Mientras en la textura hcp, el término de anisotropía magnetocristalina es del mismo orden que la anisotropía de forma, la contribución a la anisotropía efectiva del termino de forma es el principal en nanohilos con estructura fcc.

En resumen, la textura preferente del nanohilo determina la anisotropía magneto-cristalina. La competencia entre este término de energía y la anisotropía de forma determina su comportamiento magnético [42–46].

Reacciones en la electrodeposición de Cobalto

En un proceso de electrodeposición de Cobalto, la reacción básica que se produce en el electrolito es la reducción del metal:



Los iones difundidos a lo largo de la superficie alcanzan una posición estable, incorporándose a la red cristalina del material depositado. Sin embargo, este proceso también da lugar a la reducción de hidrógeno que debe ser adecuadamente controlada para evitar inhomogeneidades en el proceso de electrodeposición:



En paralelo, se originan otras reacciones químicas que pueden involucrar hidróxidos, iones hidrácidos e hidrogeno atómico. Dichos compuestos pueden reaccionar con el agente reductor usado y alterar la estructura cristalina del metal electrodepositado.

A parte de estas consideraciones, el proceso de electrodeposición depende tanto del voltaje/corriente aplicado como de la temperatura y pH de la solución electrolítica.

En algunos trabajos señalan la adición de ácido bórico para evitar una electrodeposición inhomogénea y que aparece con el incremento de pH. La adición de bórico contribuye la absorción de las especies insolubles que normalmente pueden bloquear la electrodeposición [47].

En general, podemos distinguir dos formas de electrodepositar: método galvanostático y método potencioestático. En este trabajo hemos utilizado esta segunda aproximación con un voltaje aplicado de -1V y a temperatura ambiente. Los nanohilos son electrodepositados mediante una disolución que contiene 0.8 mol/L de sulfato de cobalto ($CoSO_4$), 0.4 g/L ácido bórico (H_3BO_3).

El pH de nuestra solución está entre 3.0 y 3.5. A lo largo del trabajo hemos estudiado el efecto del pH en la estructura cristalina de los nanohilos de Cobalto. Para ello, el pH se ha incrementado gradualmente mediante la adición de una solución de $NaOH$ (0.2-0.3 M) o se ha reducido añadiendo una solución de H_2SO_4 (5 w.t.).

Patrones XRD

Como se ha comentado con anterioridad, para entender el comportamiento magnético de nanohilos de Co es necesario conocer su estructura cristalina. Con este objetivo, se han realizado estudios de difracción de rayos X (XRD) en las muestras preparadas bajo diferentes condiciones.

El patrón de XRD de Cobalto con estructura hexagonal compacta (hcp) presenta picos de difracción en los ángulos $2\theta=41.63$, 44.57 and 75.97° , los cuales corresponden a los planos de $(100)^{hcp}$, $(002)^{hcp}$, $(101)^{hcp}$ y $(110)^{hcp}$ [48].

El patrón de XRD de Cobalto con estructura cúbica centrada en las caras (fcc) presenta picos de difracción en los ángulos $2\theta=44.2$, 51.24 y 75.89° , los cuales corresponden a los planos $(111)^{fcc}$, $(200)^{fcc}$ y $(220)^{fcc}$ [49].

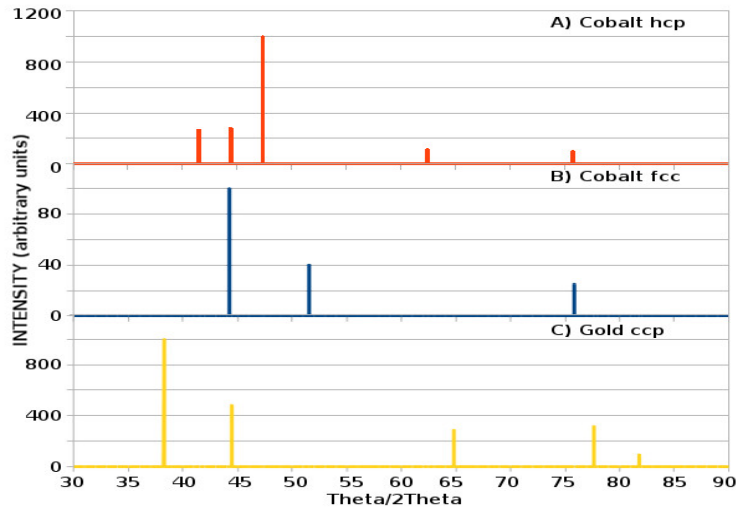


Fig. 1.11: Los patrones de XRD de A) Picos de Cobalto hcp y B) Picos de Cobalto fcc C) Picos de Oro fcc.

Dado que las propiedades magnéticas de los nanohilos de Cobalto presentan una fuerte dependencia con su estructura cristalina, necesitaremos determinar el tamaño de grano cristalino, así como el grado de orientación o coeficiente de textura (TC):

$$TC(hkl)_i = \frac{I(hkl)_i / I_o(hkl)_i}{\frac{1}{N} \sum \frac{I(hkl)_i}{I_o(hkl)_i}} \quad (1.23)$$

Donde $I(hkl)_i$ es la intensidad observada del plano $(hkl)_i$ $I_o(hkl)_i$ esta intensidad es de

la reflexión $(hkl)_i$ de una muestra policristalina, mientras que el parámetro de orientación sin normalizar es:

$$OP(hkl)_i = \frac{I(hkl)_i / I_o(hkl)_i}{\sum \frac{I(hkl)_i}{I_o(hkl)_i}} \quad (1.24)$$

El producto entre el parámetro de orientación (OP) y el tamaño de grano resulta en la medida del grano:

$$AG(hkl)_i = OP(hkl)_i \cdot GS(hkl)_i \quad (1.25)$$

1.4 Líneas de Investigación

El trabajo esta dividido en cinco capítulos, el primero introduce los conceptos básicos los cuales se usan en la descripción experimental de los resultados. El segundo capítulo describe la técnicas de caracterización que se usarán en este trabajo. Los capítulo están estructurado en los diferentes temas tratados:

- a) **Capítulo 3:** Se propone un nuevo proceso de anodización, el nuevo diseño permite organizar el crecimiento de la alúmina en un solo paso de anodización y permitiendo modular sin un cambio abrupto en la composición de la alúmina y con baja corriente. Para ello se diseña un nuevo sistema de anodización.
- b) **Capítulo 4:** Estudio del comportamiento de los nanohilos de Cobalto con respecto a su textura, tamaño de grano y cristalinidad. En este caso se usará el pH durante la electrodeposición para cambiar la anisotropía magnética.
- c) **Capítulo 5:** Se propone una técnica de litografía barata aplicada al aluminio. La combinación con la anodización permitirá dar un orden diferente del hexagonal en la superficie de las membranas de alúmina.
- d) **Capítulo 6:** Los patrones obtenidos en el capítulo anterior se usan para generar dots y nanotiras. Las nanotiras tienen un comportamiento magnético anormal el cual no se ha reportado en la literatura.

Capítulo 2: Técnicas de Fabricación y Caracterización

Este Capítulo describe las diferentes técnicas experimentales usadas para la fabricación y caracterización de nanoestructuras de Cobalto.

Respecto a la fabricación, los nanohilos fueron crecidos en plantillas porosas de alúmina anódica mediante electrodeposición. Sin embargo, la técnica de pulverización catódica o sputtering fue empleada para preparar las nanotiras y nanocua­drados de Cobalto.

Mientras el microscopio electrónico de barrido (SEM) nos ha proporcionado información sobre la geometría de las nanoestructuras, las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (HRTEM) nos permitieron estudiar las características estructurales. Con estas técnicas hemos determinado la fase cristalográfica de los nanohilos así como los parámetros de red, textura, calidad cristalina y longitud de coherencia.

Para la caracterización magnética hemos utilizado un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) y un magnetómetro de efecto Kerr-magneto-óptico (MOKE). El comportamiento dinámico de las propiedades magnéticas fue analizado mediante la técnica de dispersión de la luz de Brillouin (BLS).

Finalmente, hemos caracterizado la morfología de diferentes discos compactos comerciales que fueron usados a lo largo de la tesis para prepatronar los sustratos de aluminio mediante un proceso de Nanoimprint.

Fabricación de Nanohilos por Electrodeposición

La deposición electroquímica es una técnica ampliamente utilizada tanto en investigación como en industria ya que permite el crecimiento controlado de numerosos materiales y con un reducido coste económico.

El uso de electrodeposición en combinación con diferentes tipos de plantillas ha sido explotado durante muchos años. En este caso, tanto el diámetro como la separación

entre hilos dependen de la plantilla utilizada, mientras la longitud depende del tiempo de electrodeposición.

En el desarrollo de este trabajo hemos utilizado plantillas porosa de alúmina anódica. Para poder llevar a cabo un proceso de electrodeposición, debemos eliminar parcialmente el sustrato de aluminio así como la capa barrera (en una solución 0.5M de ácido fosfórico). Una vez eliminada dicha capa, tenemos una estructura con poros abiertos sobre la que se debe realizar un sputtering de una película delgada oro o cobre. Dicha película delgada se utilizará de cátodo en la celda de electrodeposición (Figura 2.1).

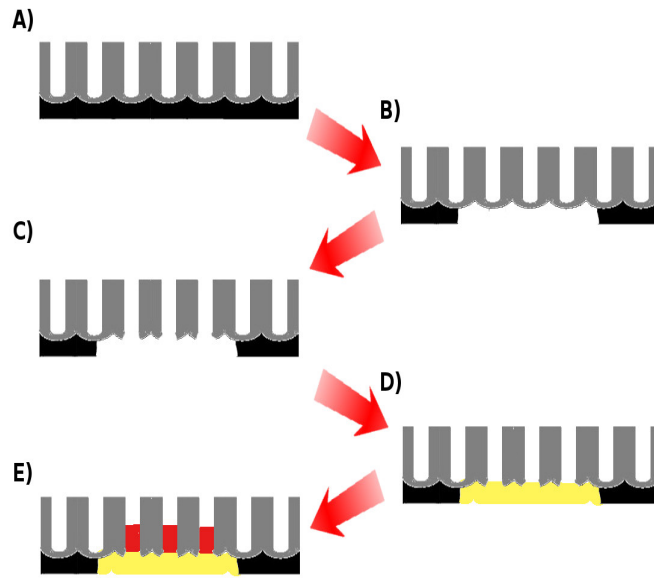


Fig. 2.1: Esquema del proceso de electrodeposición: A) plantilla de alúmina nanoporosa B) eliminación parcial de aluminio por cloruro de cobre-ácido clorhídrico ($\text{CuCl}_2:0.1 \text{ M}/\text{HCl}:3 \text{ M}$), C) eliminación parcial en alúmina, los poros se abren mediante un ataque químico, D) sputtering de una lámina delgada de oro, E) electrodeposición potencioestática.

Nuestra celda de electrodeposición está compuesta por un ánodo, un cátodo y un electrodo de referencia Ag/AgCl (electrodo de referencia de calomel). Mientras la película delgada de oro o cobre actúa como el cátodo, el ánodo utilizado es una malla Platino (Figura 2.2). Esta configuración para el crecimiento basado en plantillas de nanohilos se describió en la sección [Fabricación de Nanohilos por Electrodeposición](#).

Antes de la electroposición del metal, realizamos una electrodeposición usando como electrolito una solución comercial de oro (Orosene 999), sin electrodo de referencia y en modo potencioestático. El voltaje utilizado es de 2.4 V y durante 5-10 minutos. Este

proceso genera nanohilos de oro con una longitud aproximada de entre 100 y 200 nm, y fue desarrollado con la intención de mejorar el contacto eléctrico y alcanzar una electrodeposición más homogénea.

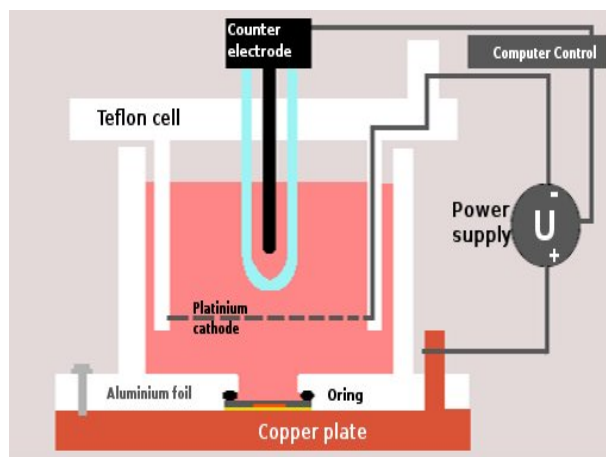


Fig. 2.2: Esquema de un sistema de anodización.

Fabricación de Dots y Nanotiras por Sputtering

La pulverización catódica o sputtering consiste en el bombardeo, con iones de un gas inerte (normalmente argón), de un material (blanco) colocado sobre un electrodo polarizado negativamente (cátodo). La transferencia de momento lineal de los iones a los átomos de la superficie del blanco provoca la extracción de estos, produciendo un vapor del material del electrodo que se deposita sobre un sustrato colocado en el electrodo positivo. Para que esta técnica sea efectiva es necesario generar una abundante cantidad de iones cerca de la superficie del blanco. Una alternativa es el uso de sputtering magnetrón donde unos imanes colocados en el cátodo crean un campo magnético que confina las partículas cargadas cerca de la superficie y aumenta la eficacia del proceso. Otra ventaja de esta alternativa es que los electrones generados cerca del blanco no bombardean el sustrato al estar atrapados por el campo magnético y así se disminuye la temperatura del sustrato y el posible daño por radiación de la muestra.

Las variaciones de la morfología y la estructura cristalográfica de las muestras se realizaron mediante el control de los parámetros de crecimiento (presión de argón en la cámara, el ángulo de deposición y la potencia aplicada).

Parámetros de Sputtering			
Parámetros	PW (W)	Presión de Vacío (mmbar)	Ratio (nm/s)
Cobalto	99	$1.2 \cdot 10^{-2}$	3.1

Tabla 2.1: Condiciones de sputtering para el crecimiento de Cobalto.

Microscopio de Electrónico de Barrido (SEM)

Para realizar los estudios morfológicos, hemos necesitado obtener imágenes de las membranas porosas de alúmina anódica, redes de nanohilos y nanohilos sueltos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Un haz móvil de electrones es acelerado hacia la superficie de la muestra. La interacción electrón-materia genera diferentes tipos de radiación como electrones primarios, secundarios o retrodispersados. A medida que el haz de electrones barre la muestra, un detector recoge los electrones secundarios, los electrones retrodispersados y otras señales de radiación para así elaborar una imagen de la muestra. En este trabajo se utilizó un microscopio Philips XL30-FEG-SEM para caracterizar la morfología superficial y transversal de las muestras. La energía del haz se puede variar entre 5 y 20 keV lo que permite obtener imágenes con gran resolución.

Hemos caracterizamos tanto las membranas de alúmina porosa como las redes de nanohilos de Cobalto. Para el análisis de los nanohilos individuales, la membrana de alúmina se disolvió en una mezcla de ácido fosfórico (7 wt.%) y ácido crómico (1.8 wt.%). Tras sucesivas limpiezas con agua destilada y etanol, se depositó una gota de la solución con nanohilos sobre un sustrato de Silicio para su análisis por SEM (esquema 2.3).

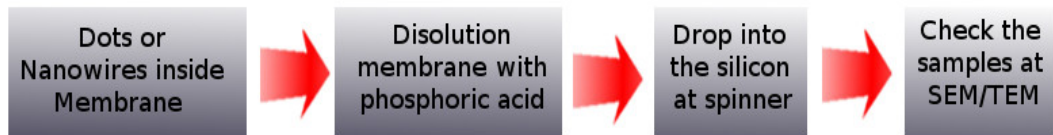


Fig. 2.3: Proceso de preparación de nanoestructuras individuales para su análisis mediante SEM.

Difracción Rayos-X (XRD)

La difracción de Rayos X (XRD) es una técnica muy extendida en muchas ramas de la ciencia e ingeniería para la caracterización estructural de materiales, ya que es un procedimiento sencillo, rápido y en la inmensa mayoría de los casos no es destructivo. La técnica permite la identificación y determinación cuantitativa de un amplio número de compuestos cristalinos, así como de las distintas fases que puedan presentar un mismo compuesto.

La técnica de XRD se basa en la interacción del campo eléctrico de la radiación con los electrones de los átomos del material que origina una dispersión o scattering. Un material cristalino tiene una distribución regular de átomos en el espacio tridimensional. Cuando un rayo monocromático incide con un ángulo θ sobre un cristal, cada plano cristalino refleja especularmente una pequeña fracción de la radiación. Se observa intensidad difractada a un cierto ángulo si la suma de los rayos reflejados en cada plano interfieren constructivamente, requisito que se cumple cuando la diferencia de camino recorrido por las ondas reflejadas es un múltiplo entero n de la longitud de onda λ de la radiación incidente. Esta condición se conoce como ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (2.1)$$

Variando el ángulo θ , y usando la ley de Bragg, se pueden determinar las diferentes separaciones d_{hkl} entre planos cristalinos. En particular, los espectros de XRD de estructuras periódicas originan picos en ciertos ángulos específicos de incidencia cuya identificación se realiza mediante la comparación con patrones de referencia. En aquellos casos donde el material está formado por una mezcla de varias fases cristalinas o diferentes compuestos, el patrón de difracción resulta de la suma de cada contribución.

Para poder identificar las fases cristalinas y examinar el tamaño medio de grano de las muestras, hemos realizado espectros de XRD en un difractómetro XPert PRO x-ray con radiación Cu $K\alpha$ y en una configuración $\theta \sim 2\theta$.

Las medidas se realizaron en un intervalo de barrido entre 35° a 90° , en pasos de $0,02^\circ$ y con un tiempo de adquisición de 300 ms por paso. Las fases cristalinas se identificaron utilizando la base de datos de difracción estándar de Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) [50].

En este trabajo, se utiliza la notación (hkl) que son los índices de Miller. Estos números enteros determinan la familia de planos ortogonales donde está la base del vector recíproco.

El análisis XRD proporciona información sobre la dirección del crecimiento cristalino pero no sobre la microestructura de la muestra. Por lo tanto, otras técnicas complementarias como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la difracción de electrones de área seleccionada (SAED) han sido utilizadas.

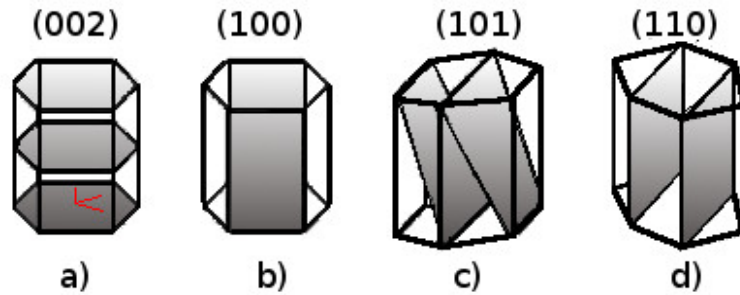


Fig. 2.4: Ejemplos de diferentes tipos de planos cristalinos: A) (002), B) (100), C) (101) y D) (110).

El XRD proporciona la información sobre la dirección del crecimiento pero no proporciona información sobre la microestructura. Por lo tanto, otras técnicas como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la difracción de electrones de área seleccionada (SAED) se utilizan para determinar la microestructura y la composición de fases de los nanohilos. Además el XRD no resuelve con precisión los picos superpuestos de la diferencia de fases tales como $(002)^{hcp}-(111)^{fcc}$ y $(110)^{hcp}-(220)^{fcc}$.

Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Para analizar la micro-estructura de los nanohilos individuales mediante imágenes de alta resolución se utiliza el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Como ya hemos comentado en la sección de microscopía electrónica de barrido, el estudio de nanohilos individuales requiere de la disolución de la membrana de alúmina seguido de un proceso de limpieza. Posteriormente, una gota de esta solución con nanohilos se deposita sobre una rejilla TEM. El área de la muestra analizada fue, entonces, iluminada por un haz de electrones con altas energías y una densidad de corriente uniforme. Los electrones transmitidos, que atravesaron la muestra se concentraron a través de un sistema de lentes hasta elaborar una imagen de la muestra. La obtención de imágenes se puede realizar utilizando diferentes metodologías: Cuando se usa principalmente el haz de electrones

transmitido (medidas de campo brillante), mediante un haz de electrones dispersados (medidas de campo oscuro) o imágenes por difracción. En este trabajo, las medidas TEM se han llevado a cabo utilizando el microscopio electrónico de transmisión TitanTM G2 60300 (FEI, Holanda), a 300 kV. Dicho sistema nos permitió estudiar la estructura cristalina, la orientación y composición química, precipitados y contaminantes mediante patrones de difracción de rayos X y análisis electro-energéticos [51].

La Figura 2.5 es un ejemplo donde se muestra la dispersión de un haz de electrones por una muestra cristalina. Al igual que la difracción de rayos X, se pueden usar para caracterizar la cristalografía de un material.

En cualquier caso, y como la información proporcionada por los estudios de TEM es local, medidas en diferentes puntos a lo largo de los nanohilos fueron realizadas con el objetivo de poder obtener un análisis promedio de las muestras.

Para estudiar la influencia del pH en el proceso de electrodeposición, el área seleccionada de difracción de electrones (SAED) se ha tomado en diferentes muestras. Los espectros (SAED) determinan con mayor precisión las diferentes orientaciones de los cristales (Sub-figura B) en 2.5).

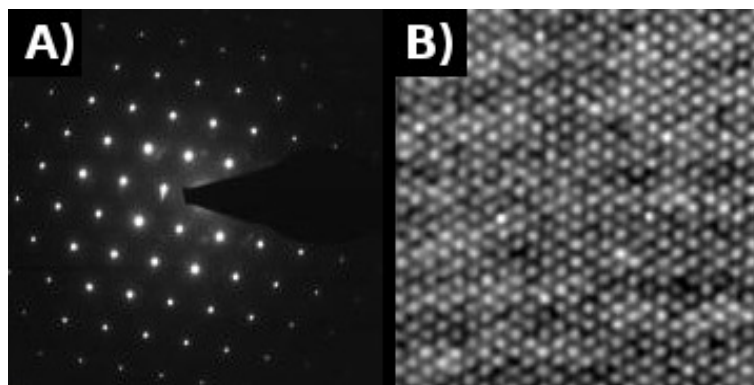


Fig. 2.5: A) Patrones SAED y B) imágenes de HRTEM a lo largo la dirección [002].

Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) fue desarrollado por S. Foner [52]. La muestra se sitúa en presencia de un campo magnético externo y se la hace vibrar con una amplitud fija. Estas oscilaciones a baja frecuencia (40–80 Hz) generan un flujo que atraviesa unas bobinas captadoras originando una fuerza electromotriz, según la ley de

Faraday, que será proporcional a la señal magnética de la muestra. El sistema VSM utilizado permite medir la evolución de las propiedades magnéticas de los materiales en función del campo magnético, la temperatura y el tiempo.

Dado que la respuesta magnética de cada sistema a un campo magnético aplicado es diferente, las curvas de magnetización, o ciclos de histéresis, se han empleado para caracterizar las propiedades magnéticas de los nanohilos y nanotiras de Cobalto. La curva característica proporciona información sobre el campo coercitivo, la remanencia y el campo de saturación (Figura 2.6).

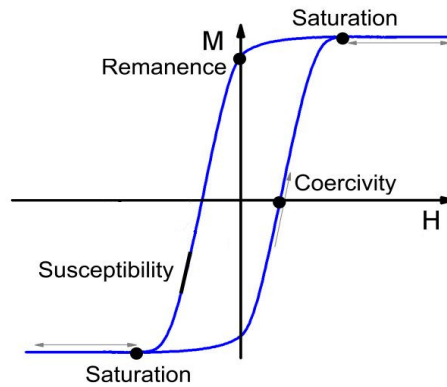


Fig. 2.6: Gráfica de un ciclo de histéresis típico

Cuando el campo aplicado es lo suficientemente intenso, al material alcanza un valor de imanación máximo denominado como imanación de saturación (M_{sat}). En este momento, todos los momentos magnéticos se encuentran orientados en la dirección del campo. Si anulamos el campo aplicado, se forma una estructura de dominios magnéticos con vectores de imanación apuntando en diferentes direcciones y que minimiza la energía del sistema. Sin embargo, en algunos de estos dominios la imanación mantiene una componente paralela a la del campo inicialmente aplicado, dando lugar a la aparición de la imanación remanente o momento magnético a campo cero (M_{rem}). La coercitividad o campo coercitivo (H_{cor}) se define como el campo magnético necesario para anular la imanación del sistema.

De este modo, el ciclo de histéresis depende del tipo de material y su microestructura, su geometría, la existencia de interacciones magnetostáticas y la orientación del campo magnético aplicado con respecto a la muestra, entre otros. El análisis de los resultados nos permite determinar diferentes propiedades magnéticas intrínsecas de un material, como son la magnetización de saturación, la temperatura de Curie y las constantes de

anisotropía magnetocristalina.

Esta tesis se centra en materiales magnéticos duros que presentan una alta coercitividad y alta remanencia. Las propiedades magnéticas se estudian utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) del tipo EV7 KLA-Tencor. La dependencia angular de los ciclos de histéresis se determinó variando la orientación del campo aplicado respecto al eje del nanohilo entre paralelo (\parallel) y perpendicular (\perp).

Magnetómetro de Efecto Kerr (MOKE)

Cuando la luz atraviesa un material, en presencia de un campo magnético, o se refleja en un sistema ferromagnético, su estado de polarización y/o su intensidad se ven modificados. Estos cambios tienen su origen en la interacción entre los electrones del material y la radiación incidente y se conocen como efectos magneto-ópticos. Aunque el origen de estos efectos es común, podemos establecer una clasificación en función de si la luz atraviesa la muestra (efectos Faraday y Voigt) o es reflejada (efecto Kerr). Nuestras muestras fueron medidas usando el efecto Kerr donde se observan los cambios producidos en la polarización y/o la intensidad de la luz reflejada en el material (Figura 2.7).

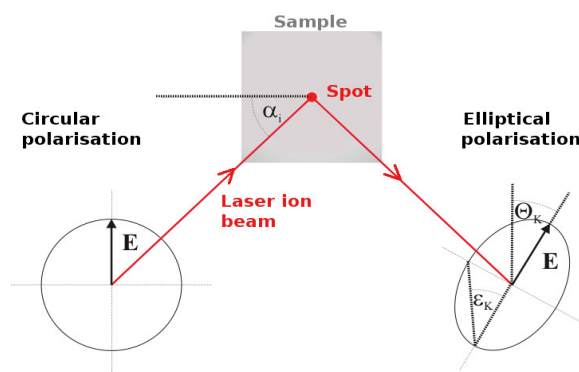


Fig. 2.7: Esquema de efectos magneto-ópticos en reflexión. La magnitud de la rotación de la polarización de la luz es proporcional a la magnetización del material.

En general, se distinguen entre tres diferentes geometrías MOKE dependiendo de la orientación relativa del vector de magnetización dentro de la muestra, el plano de incidencia del haz de luz y su polarización (Figura 2.7).

En el efecto Kerr longitudinal, la imanación es paralela al plano de incidencia de la luz. El haz linealmente polarizado alcanza la muestra magnética y es reflejado con una rotación en su plano de polarización y una elipticidad.

En el efecto Kerr transversal, la imanación está en el plano de la muestra y perpendicular al plano de incidencia de la luz. El haz linealmente polarizado alcanza la muestra magnética y es reflejado con una reducción de su intensidad y cambios en la fase de la onda.

En el efecto Kerr polar, la imanación esta perpendicular al plano de la muestra y paralela al plano de incidencia de la luz. Igual que para el caso longitudinal, el haz linealmente polarizado alcanza la muestra magnética y es reflejado con una rotación en su plano de polarización y una elipticidad.

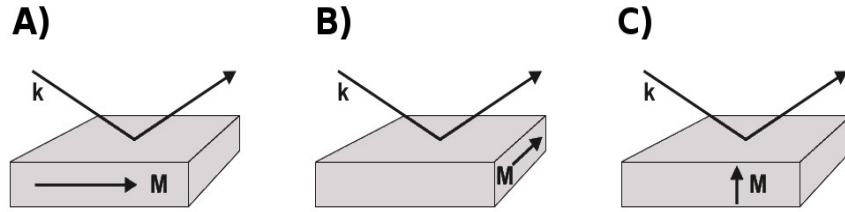


Fig. 2.8: Esquema de las diferentes configuraciones MOKE. Configuración longitudinal (A), transversal (B) y polar (C).

Se utilizó el magnetómetro de efecto Kerr “NanoMOKE2” (Durham Magneto Optics Ltd.) que permite la determinación simultánea de las componentes de magnetización longitudinal y transversal a la dirección del campo. El haz del láser fue focalizado hasta alcanzar un diámetro mínimo de $10\ \mu\text{m}$, que corresponde a varias nanoestructuras de Cobalto. La frecuencia del campo magnético externo se fijó a 10 Hz y se pueden aplicar hasta 500 Oe en el plano de la muestra. Además, el sistema permite medidas angulares en el plano mediante la rotación de la muestra entre 0° y 360° .

En un magnetómetro MOKE, información obtenida de un material se limita a la longitud de penetración del láser, que en metales es típicamente entre 20 y 25 nm. Por lo tanto, este método es tradicionalmente denominado como una técnica de superficie en contraposición con aquellas técnicas que proporcionan información sobre todo el volumen de la muestra magnética como es el VSM.

Brillouin Light Scattering

La técnica de dispersión de luz Brillouin (BLS) es una herramienta que permite estudiar las propiedades dinámicas en materiales magnéticos. Hemos usado una configuración experimental conocida como de retrodifusión, donde el campo magnético fue aplicado en

el plano del sustrato y la onda electromagnética se propaga a lo largo de la superficie perpendicular al campo magnético (figura 3.13). De este modo, podemos observar modos de superficie del tipo Damon-Eshbach (DE), gobernados por interacciones dipolo-dipolo, así como modos de resonancia, cuyo comportamiento está determinado por la interacción de canje.

En particular, se enfoca una luz láser, con una longitud de onda de 532 nm, polarización lineal tipo p y una potencia media de 200 mW, sobre la superficie de la muestra y se analiza la luz dispersada mediante un interferómetro Fabry-Pérot.

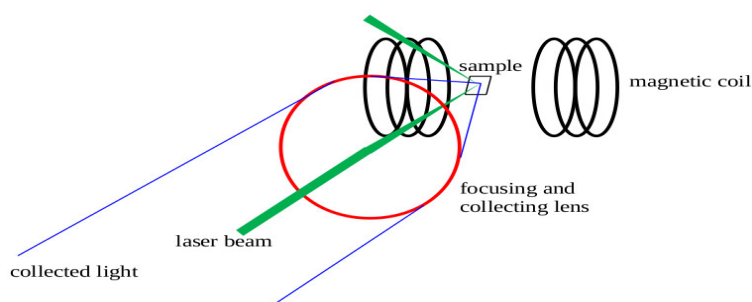


Fig. 2.9: Esquema que muestra el experimento realizado acorde a la configuración descrita del sistema BLS.

Técnica Nanoimprint (no convencional)

Uno de los aspectos destacados de este trabajo ha sido el desarrollo de un proceso de impresión que nos permita transferir la estructura de un disco compacto comercial (CD), Disco Versátil Digital (DVD), Disco Blu-ray (BRD) o incluso sus combinaciones a un sustrato de aluminio.

Por lo general, y aunque existen numerosas empresas que comercializan este tipo de discos, casi todos ellos son de policarbonato. Además, los tamaños de línea así como el espaciado entre líneas presentan dimensiones estándar.

La Figura 2.10 muestra un esquema comparativo de varias características de un Compact Disc, Digital Versatile Disc de una capa, High-Definition/Density Digital Versatile Disc y un Blu-ray Disc. El principal objetivo de usar este tipo de discos como patrones es la posibilidad de patronar áreas muy grandes con diferentes geometrías de forma reproducible y a un reducido coste económico en comparación con los moldes más comúnmente utilizados y preparados por técnicas litográficas.

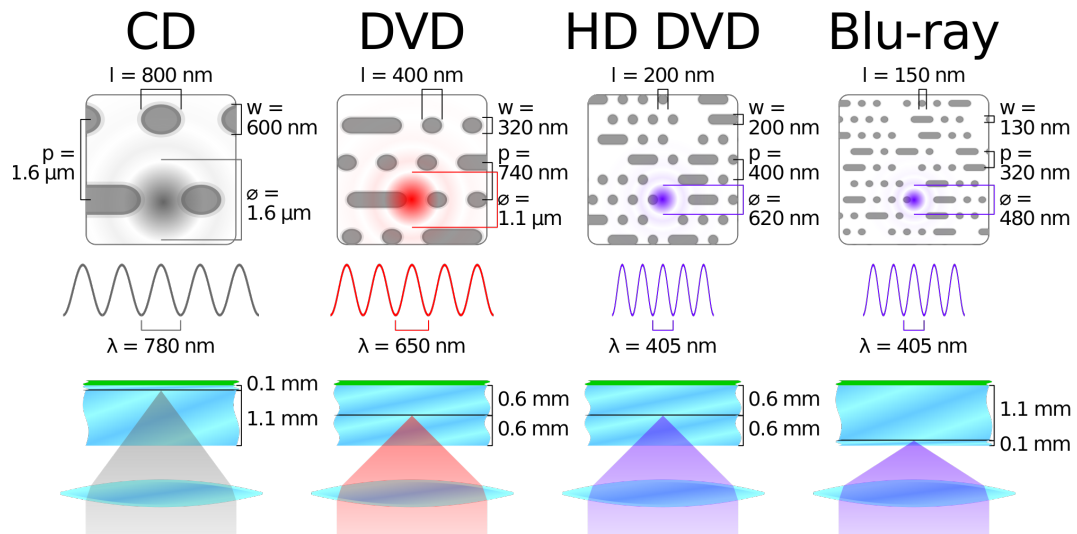


Fig. 2.10: Ilustración esquemática de la forma y dimensiones de diferentes tipos de disco. Se indica la ranura del paso de la pista (p), el ancho del hoyo (w) y la longitud mínima (l), y el tamaño del punto láser (\varnothing) y la longitud de onda (λ).

Moldes Originales

Los discos de policarbonato se fabrican por inyección sobre un sustrato moldeado que en cada caso se recubren con una variedad de materiales. En todos los casos, el sustrato plástico de policarbonato contiene una ranura en espiral poco profunda que se extiende desde el interior hasta el diámetro exterior del disco (ver Figura 2.11). Con la intención de utilizar este tipo de patrones, es fundamental realizar una limpieza con metanol que nos permite eliminar la capa química de grabación de colorante orgánico (azo, cianina u otros).

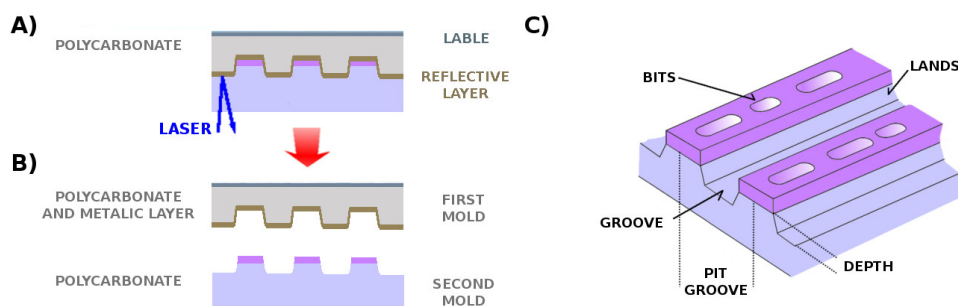


Fig. 2.11: A) Diagrama esquemático de la estructura en sección transversal de los medios de disco óptico. En B) mostró los dos moldes, ambos están hechos de policarbonato. En uno de ellos, una capa fue pulverizada en la superficie. C) Ranuras esquemáticas, land y groove del disco, la parte violeta representan bits de datos en un disco óptico.

En la tabla siguiente (2.2) se enumeran las dimensiones de pitch y land para cada uno de los discos ópticos utilizados, así como la nomenclatura que se ha adoptado en este trabajo.

Parámetros de los discos ópticos						
Discos pticos	Polyc.	Groove (nm)	Land (nm)	Prof. (nm)	Anch. (mm)	Nom.
Compact Disc	ML	600	1000	130	0.1	CD-ML
	ST	1000	600	130	1.1	CD-ST
Digital Versatile Disc	ML	320	420	65	0.6	DVD-ML
	ST	420	320	65	0.6	DVD-ST
Blu-ray Disc	ML	130	190	40	1.1	BR-ML
	ST	190	130	40	0.1	BR-ST

Tabla 2.2: Diferentes sellos, Polyc: policarbonato. ML: Sello de policarbonato con capa de metal, ST: Sello de policarbonato con pista simple. Prof. es profundidad, Anch. es anchura de la capa, Nom. es nomenclatura.

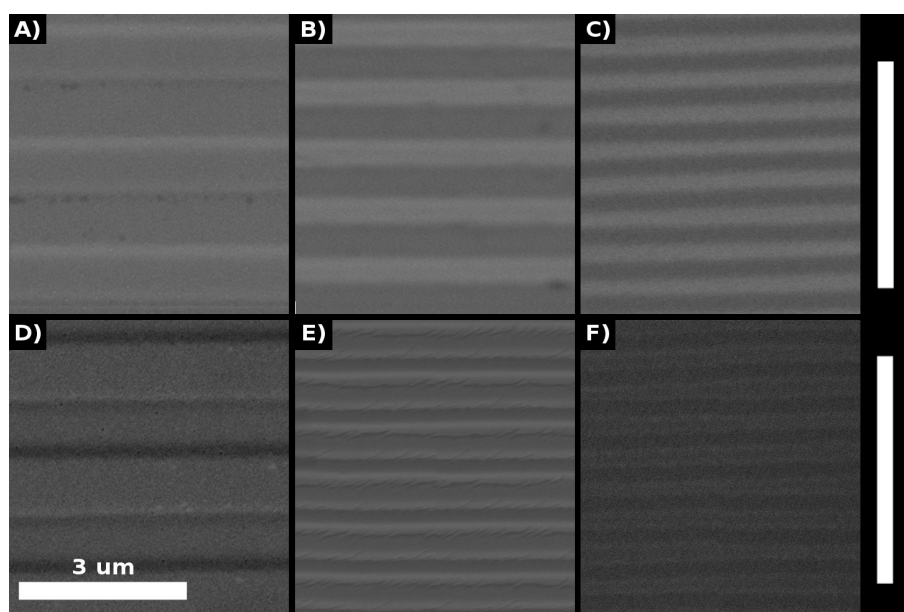


Fig. 2.12: Imagenes SEM de los sellos A) CD-ML, B) DVD-ML, C) BR-ML, D) CD-ST, E) DVD-ST y F) BR-ST. Todos los sellos deben estar limpios con metanol y secados cuidadosamente. El parámetro para cada sello se muestra en la tabla 2.2.

La Figura 2.12 muestra imágenes SEM de diferentes discos. En la nanoimpresión, estos moldes se presionan contra la lámina de aluminio de modo que la superficie del molde se transfiera físicamente a la superficie objetivo. Mediante este proceso, hemos obtenido aluminio pre-patronado con picos y valles para su posterior anodización.

Capítulo 3: Membranas Porosas Organizadas de Aluminio: Un solo paso de anodización a baja corriente

El principal objetivo de este Capítulo es el desarrollo de una nueva metodología para el crecimiento auto-organizado de alúmina porosa basada en un proceso de anodización a baja densidad de corriente. El valor de la corriente utilizada es hasta 20 veces más pequeña que los valores descritos en la literatura (consultar sección [Anodización Mild, Hard y Pulsada](#)). Con el fin de alcanzar este objetivo, hemos diseñado y optimizado una nueva celda de anodización que será descrita a lo largo de este Capítulo.

Para la optimización del proceso, hemos realizado numerosas anodizaciones usando diferentes soluciones ácidas, con base en ácido fosfórico, oxálico o sulfúrico, variando sus concentraciones y en un amplio rango de potenciales de anodización.

Adicionalmente, mostraremos como la baja densidad de corriente utilizada origina un crecimiento anormal de la alúmina que no ha sido descrito en la literatura. Este trabajo nos ha ayudado a comprender el mecanismo de crecimiento de la alúmina y a destacar el rol fundamental que juega el stress mecánico en el desarrollo del proceso.

3.1 Diseño de un nuevo setup experimental

Es bien conocido que la conductividad térmica juega un importante rol en el proceso de auto-organización de alúmina porosa. Mientras las reacciones mostradas en la sección [Reacciones en Alúmina Porosa](#) corresponden a la formación de alúmina no porosa en la intercara metal-óxido, las reacciones describen la disolución localizada del aluminio anodizado por el calor generado por efecto Joule.

En un sistema clásico de anodización, como Phoenix II, existen hasta dos sensores de temperatura: mientras uno de ellos está localizado dentro del baño frío (recipiente que puede contener hasta 4.5 litros de líquido refrigerante), el segundo controla la temperatura del entorno. Si la medida de la temperatura dentro del recipiente es mayor que el valor requerido, el controlador reduce la temperatura del líquido refrigerante. En este diseño, la celda de anodización se coloca sobre una placa de Cobre (Cu) que a su vez está en contacto directo con el sistema de refrigeración. Dicha placa incrementa la conducción efectiva gracias a que el Cu es un buen conductor térmico (sección [Setup de Anodización](#)). Mediante este sencillo procedimiento, podemos controlar y ajustar la temperatura de la solución en la celda de anodización. Sin embargo, y aunque dicha configuración garantiza que la temperatura se mantenga estable durante todo el proceso de anodización, es un proceso relativamente lento. En particular, en aquellos casos en los que el experimento genera altas densidades de corriente, durante la formación inicial de alúmina no porosa, hay un incremento significativo de la temperatura por efecto Joule. Este calor no puede ser removido de una manera efectiva y rápida por el líquido de anodización ni por el sistema de refrigeración, dando lugar a un aumento en la temperatura del electrodo. Si este incremento de temperatura persiste en el tiempo, pueden aparecer fenómenos locales como el quemado o rotura de la membrana de alúmina. En resumen, este método presenta diferentes inconvenientes:

- a) El líquido refrigerante es una masa térmica demasiado grande en comparación con la cantidad de solución en contacto directo con el metal a anodizar. Este hecho hace muy difícil el poder detectar un pequeño cambio de la temperatura debido al quemado de la muestra o incluso al calor generado en las reacciones de anodización.
- b) Dado que el quemado de la membrana de alúmina se produce en segundos, es necesario diseñar un sistema que nos proporcione una respuesta muy rápida frente a pequeños cambios de temperatura.

- c) En definitiva, el diseño del nuevo set-up nos debe dar la posibilidad de detectar cambios de temperatura tan pequeños que nos permitan evitar tanto el crecimiento desigual como la destrucción de la capa de óxido.

Teniendo en cuenta las desventajas mencionadas anteriormente, uno de los objetivos del diseño es prevenir el quemado y la rotura eléctrica durante el proceso de anodización. Para ello, necesitamos que el tiempo de respuesta del sistema a los cambios de temperatura sea inferior a un segundo. Además, añadiremos un control sobre la corriente de anodización que nos permitirá reducir la corriente iónica a través de la membrana en caso de que sea necesario. Finalmente, el nuevo set-up deberá estar preparado para trabajar incluso en condiciones ambientales cambiantes, como cambios de temperatura entre el día y la noche.

En el diseño de nuestro nuevo set-up, el control de la temperatura se realizará mediante un módulo termoelectrico, o celda Peltier, en vez de un sistema de refrigeración. En estos dispositivos, el efecto termoelectrico es convertido directamente en voltaje eléctrico y viceversa (Figura 3.1). Este módulo regula la corriente de calor y controla la temperatura en la superficie de la celda variando la corriente aplicada.

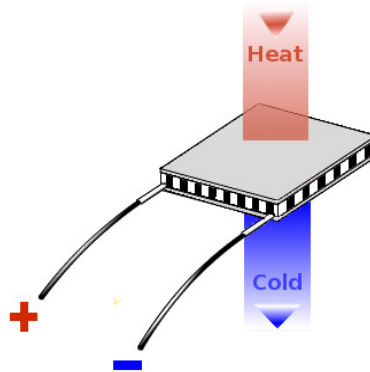


Fig. 3.1: Diagrama de una celda Peltier. Este módulo es sólido y sin partes móviles. Consiste en dos o más elementos semiconductores dopados tipo n y p que están conectados eléctricamente en serie y térmicamente en paralelo. Típicamente están montados entre dos sustratos cerámicos. La flecha roja y azul representa el flujo termal a lo largo del módulo.

En esta configuración, los elementos Peltier son monitorizados por tres sensores localizados en diferentes partes (Figura 3.2):

- a) el primer sensor está en la superficie de la placa Cu. Este sensor nos ayudara a prevenir el sobrecalentamiento de la muestra y proporciona una retroalimentación en el control del sistema.

- b) el segundo sensor está dentro de la solución de anodización y nos permite medir la temperatura del baño.
- c) el tercer sensor testea la temperatura del laboratorio.

La evolución temporal de la temperatura será constantemente monitorizada (hasta cuatro veces por segundo) y con un error máximo de 0.02°C . Dichas información será trasladada al control del set-up sirviendo de retroalimentación.

El software de control implementado en el PC se conecta a una tarjeta de adquisición de datos usando el entorno *Java* y el hardware *Arduino* (Figura 3.2). De la comparación entre la temperatura medida y la deseada, el software ajustará de un modo dinámico la relación corriente-voltaje así como el poder de enfriamiento de la celda Peltier durante el proceso de anodización.

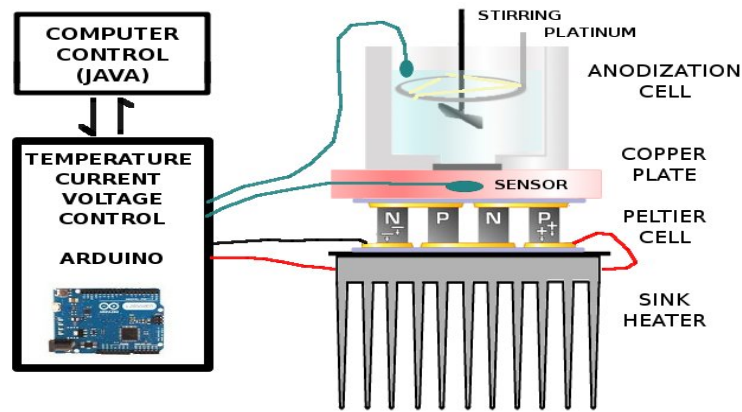


Fig. 3.2: Esquema experimental del setup para la anodización de aluminio. La disipación de calor total del sistema es de 60 W.

Uno de los componentes principales del sistema es el software desarrollado que es el responsable de analizar la entrada de los datos adquiridos y decidir en base al programa de control predefinido. El operador controla y monitoriza el desarrollo del proceso a través de la pantalla del PC donde se muestra información sobre la temperatura del baño y de la celda (superficie de cobre), así como del voltaje y la corriente de anodización. A su vez, el software corrige automáticamente las condiciones del proceso de manera que la anodización sea estable. Además, el software permite que algunas variables, como el voltaje y el tiempo de anodización, puedan ser cambiadas durante el desarrollo del proceso.

En un control de lazo abierto (sistema de lazo abierto), la respuesta del sistema está determinada por la información adquirida en el estado presente y un modelo determinado previamente. Sin embargo, en nuestro sistema de ciclo cerrado de control (retroalimentación cerrada), el primer y segundo ciclo controlan la temperatura y la corriente-voltaje a través de la celda, respectivamente. El software compara las temperaturas medidas con el valor de referencia de entrada, calcula el error entre ellas (error es igual al valor requerido menos el valor actual) y corrige las condiciones de anodización con el objetivo garantizar la estabilidad del proceso. Este tipo de ciclo cerrado de control es comúnmente usado en diferentes procesos industriales para el control del calor y la refrigeración [53].

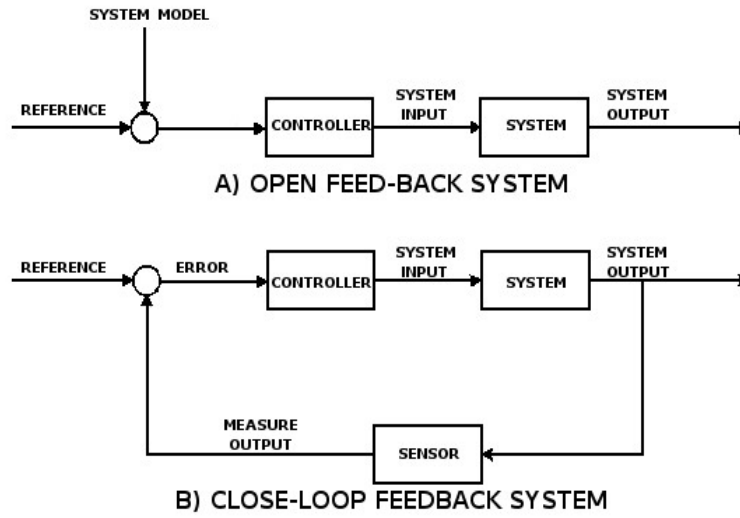


Fig. 3.3: (A) Diagrama de un sistema de lazo abierto y (B) control de lazo cerrado. El sistema (celda) esta monitorizado por el controlador que compensa el error (por ejemplo el exceso de calor o corriente).

El diseño tridimensional de nuestro sistema de anodización se muestra en la Figura 3.4. Dicho diseño disminuye el espacio requerido en el sistema de refrigeración y la carcasa del dispositivo evita posibles daños causados por las descargas eléctricas. Diferentes componentes del sistema pueden ser realizados mediante impresión 3-D (3Dprinting) lo que reduce considerablemente los gastos asociados a su fabricación.

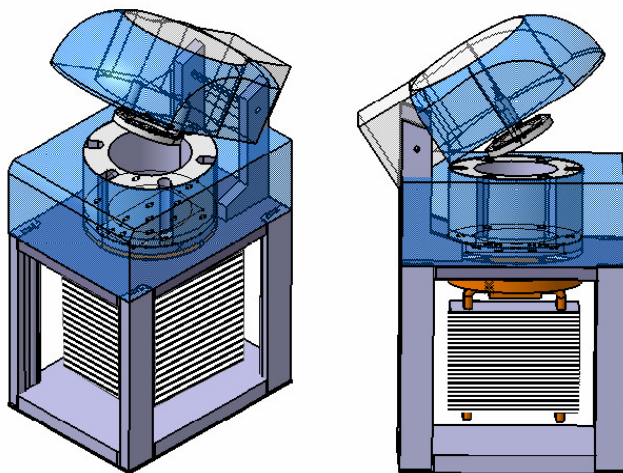


Fig. 3.4: La Figura muestra el diseño de CAD (diseño asistido por ordenador) de nuestra celda de anodización.

3.2 Equipo de Anodización

En la presente sección, estudiamos la evolución de la relación corriente-voltaje y la temperatura durante el proceso de anodización para diferentes ácidos. Las imágenes SEM de las membranas de alúmina fabricadas revelan diferentes parámetros morfológicos como son la separación entre poros, diámetro y longitud.

Como se muestra en la Figura 3.5, la aplicación necesita conocer de antemano las condiciones de anodización, tales como el voltaje que se quiere aplicar y los valores límite (superior e inferior) de la temperatura. Cuando la temperatura de la celda se encuentre entre estos límites y la temperatura del baño esté cerca de los límites inferiores, el proceso de anodización dará comienzo. El voltaje va aumentando conservando en todo momento las condiciones óptimas de temperatura. En la escala de tiempo se observa que alcanza un valor estable de temperatura en menos de una hora, empezando la anodización. El software informa de cuando empieza la anodización y de si la anodización esta parada.

El voltaje, la corriente y la temperatura son representados mediante diferentes colores y en tiempo real por el software (Figura 3.5). Las líneas roja y blanca son las temperaturas de la disolución y de la celda, respectivamente. En este caso, definimos que el rango de trabajo estuviese entre 0° y 1° C. Los datos de temperatura son tomados durante la etapa de anodización y muestran una variación máxima de 0.5° C y con una temperatura promedio cercana a 1° C. Como fue descrito con anterioridad (sección

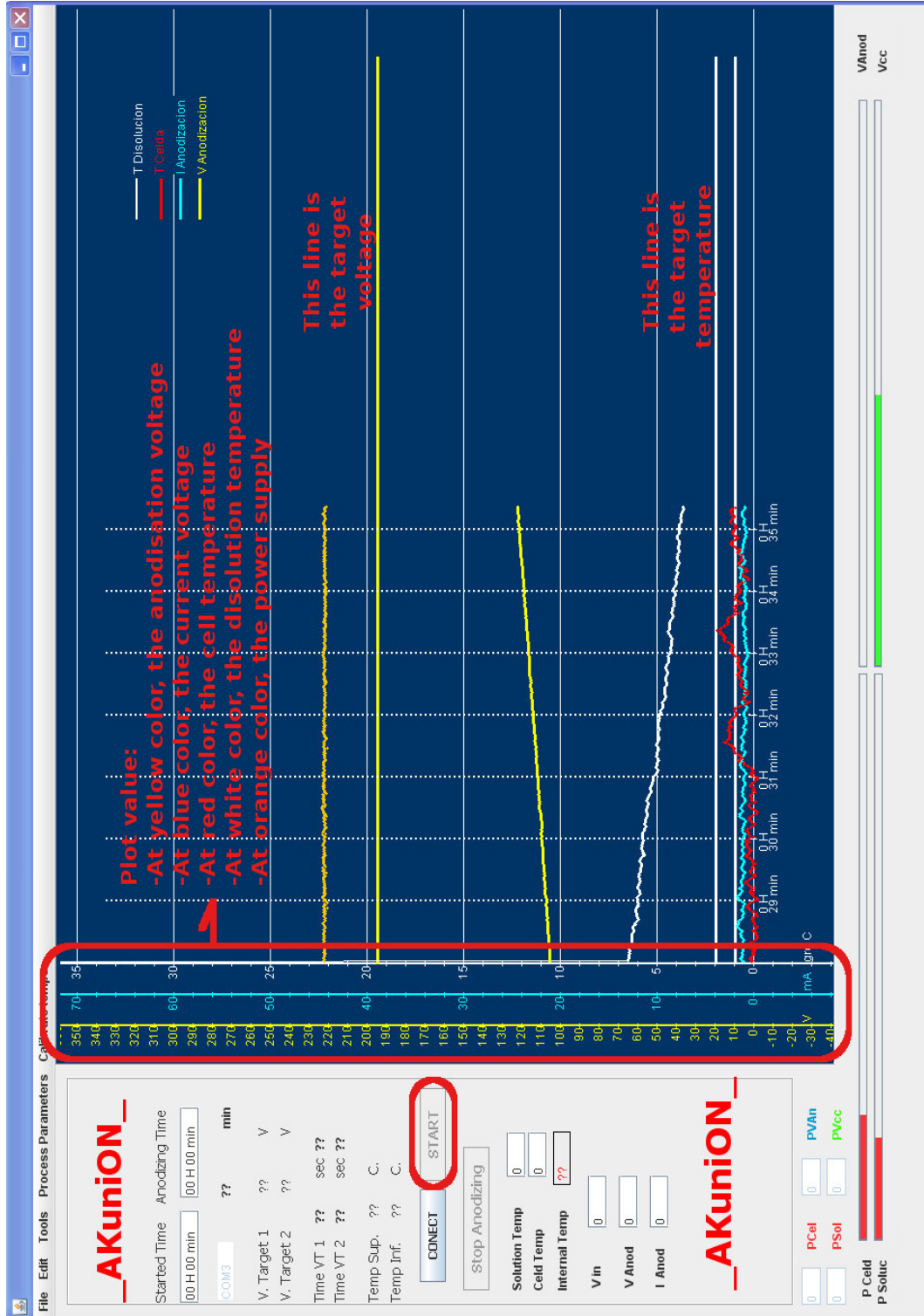


Fig. 3.5: La Figura muestra la evolución experimental de los parámetros. El voltaje se incrementa con la condiciones óptimas de temperatura. Se muestra un leve incremento de temperatura mientras que el voltaje se incrementa más rápidamente. En la escala de tiempo se observa que alcanza un valor estable de temperatura en menos de una hora, cuando la fluctuación alcanza un valor estable comienza la anodización.

Procesos Galvanostáticos y Potenciostáticos y Reacciones en Alumina Porosa), el proceso de anodización potenciostático presenta un pico de corriente en los primeros pasos de la anodización que decae con la formación de la primera capa de alúmina no porosa. Por otro lado, el proceso galvanostático muestra un pequeño incremento de la resistencia como consecuencia del crecimiento de esta primera capa de óxido.

En nuestro sistema, y una vez que la temperatura y alcanza las condiciones óptimas de trabajo, la corriente se incrementa continuamente paso a paso y hasta alcanzar el valor del voltaje requerido para la anodización. Por lo tanto, mientras la primera etapa es galvanostática y está limitada en voltaje, el proceso es potenciostático durante la segunda fase.

Si el sistema mide una temperatura anormalmente baja o alta, el control deberá ajustar el proceso de refrigeración para bajar o subir la temperatura. Si esta primera aproximación no fuera suficiente, se reduciría la corriente aplicada para evitar el sobrecalentamiento. Esta operación reajusta la temperatura de un modo dinámico y evita la rotura de la muestra. Si el problema del calor persiste durante largo tiempo, el programa podría parar la anodización.

Notar que la temperatura tiene un decaimiento exponencial hasta un comportamiento asintótico entre los límites, indicando que el calor del sistema está bajo control y garantizando que la membrana crezca minimizando la corriente y las fluctuaciones de la temperatura alrededor de las condiciones límite. Información suplementaria describiendo en detalle el software de la aplicación se presenta en el [Apéndice B](#).

En general, el sistema está preparado para trabajar a temperatura ambiente. Sin embargo, las condiciones de trabajo óptimas requieren que la temperatura ambiente este entre 15° y 25° C, siendo deseable trabajar cerca de 15° C porque es más fácil de mantener los niveles de temperatura en la celda de anodización.

3.3 Ácido Fosfórico

Hasta ahora se han descrito diferentes estrategias para evitar la destrucción o quemado de las muestras de alúmina preparadas mediante tanto uno como dos pasos de anodización (Tabla [Condiciones de Anodización](#)).

Para la realización de membranas porosas de alúmina en una solución de ácido fosfórico y bajo la aplicación de un voltaje de anodización de 195 V, la primera estrategia que se

propuso consiste en ir aumentando de un modo controlado el voltaje aplicado desde 185 V hasta 195 V. Sin embargo, los poros crecidos en estas condiciones son menos ordenados como resultado de un abrupto crecimiento de la densidad de corriente debido a elevación del voltaje [26]. En otros trabajos se ha añadido etanol a la solución de ácido fosfórico. De este modo, se puede reducir la temperatura de anodización por debajo de 0° C ya que el etanol evita la congelación del electrolito. Sin embargo esto promueve la rotura de la membrana debido al calor generado durante el crecimiento del poro [54, 55]. Una aproximación diferente consiste en sustituir el primer paso de anodización por una pre-anodización en ácido oxálico, o bien por un proceso de litografía, que genera un patrón sobre el que deben nuclear los poros durante la segunda etapa de anodización [18, 56]. Mas recientemente, se ha demostrado la posibilidad de realizar un proceso de anodización usando una solución de ácido fosfórico muy diluido durante 2-3 h, seguido de un aumento de la concentración del electrolito hasta alcanzar el valor requerido.

En este trabajo vamos a demostrar que es posible crecer membranas auto-organizadas en ácido fosfórico a partir de un solo proceso de anodización y mediante la aproximación de baja corriente aplicada. Hemos preparado muestras usando diferentes concentraciones de ácido fosfórico: 0.1 M, 0.2 M y 0.5 M. Como consecuencia de la variación de la concentración, el límite de voltaje aplicado se fijó en 195 V, 185 V y 170 V, respectivamente.

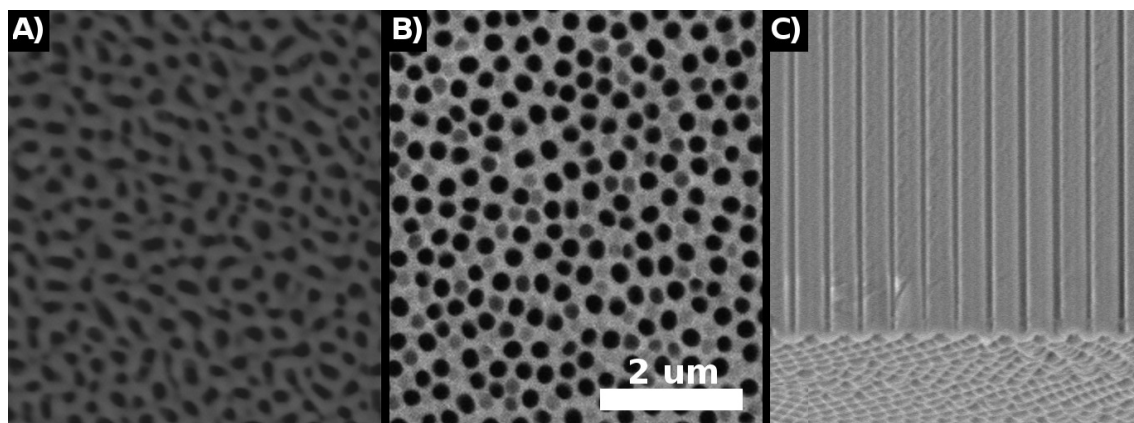


Fig. 3.6: Imágenes SEM del dominio de poros de aluminio formado a 195 V, la membrana se realizó mediante dos pasos de anodización a 0-1° con 0.1 M, durante horas (A) y (B) son imágenes de superficie de la muestra de la primera anodización y la segunda anodización, respectivamente, (C) vista de sección transversal. La muestra se usa para verificar las dimensiones y comparar con los siguientes experimentos realizados con el nuevo setup.

La Figura 3.6 muestra imágenes SEM de una muestra control crecida en ácido fosfórico

y mediante un doble proceso de anodización. Compararemos sus características morfológicas con las obtenidas de las muestras preparadas en nuestro nuevo set-up.

En resumen, los parámetros de la muestra control de ácido fosfórico son:

- diámetro 150 nm,
- inteporo 460 nm,
- densidad de corriente $2.83\text{--}4.24 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,
- porosidad 9.6%.

3.3.1 El nuevo setup y el ácido fosfórico

Es conocido que el uso de diferentes concentraciones y potenciales durante un proceso de anodización puede destruir la organización de los poros. Sin embargo, en esta sección demostraremos que la obtención de poros auto-organizados es posible para diferentes condiciones de crecimiento: 195 V–0.1 M, 180 V–0.2 M y 170 V–0.5 M.

En el crecimiento de la alúmina, los poros crecen inicialmente sin ningún orden establecido y de forma aleatoria. Con el paso tiempo, el sistema tiende a auto-organizarse hasta alcanzar estructuras porosas con ordenamiento hexagonal centrado. Este comportamiento se confirma en la Figura 3.7 que ha sido obtenida mediante una anodización en ácido fosfórico 0.1 M y 195 V. Las imágenes transversales SEM muestran dos regiones: una primera estructura desordenada en la superficie de la alúmina, o estructura dendrítica, y con un espesor de alrededor de 100 nm; seguida por una estructura bien ordenada hexagonalmente.

La región dendrítica o desordenada puede ser eliminada mediante un ataque químico selectivo en 5wt% de ácido fosfórico y a temperatura ambiente (previamente descrito en el [Capítulo anterior](#)). La disolución parcial de la capa dendrítica confirma que la reorganización de los poros a través de la membrana se alcanza tras los primeros 100 nm de alúmina anódica.

La Figura 3.8 muestra evolución temporal de los parámetros de anodización utilizados (temperatura, corriente y voltaje), así como imágenes SEM de las membranas de alúmina obtenidas (imágenes superficiales y transversales).

De las curvas de anodización, podemos concluir que el proceso requiere no más de dos horas para alcanzar un valor estable tanto de temperatura como de voltaje-corriente aplicado. Una vez alcanzado este punto, la corriente permanece estable alrededor de 0.4–0.45

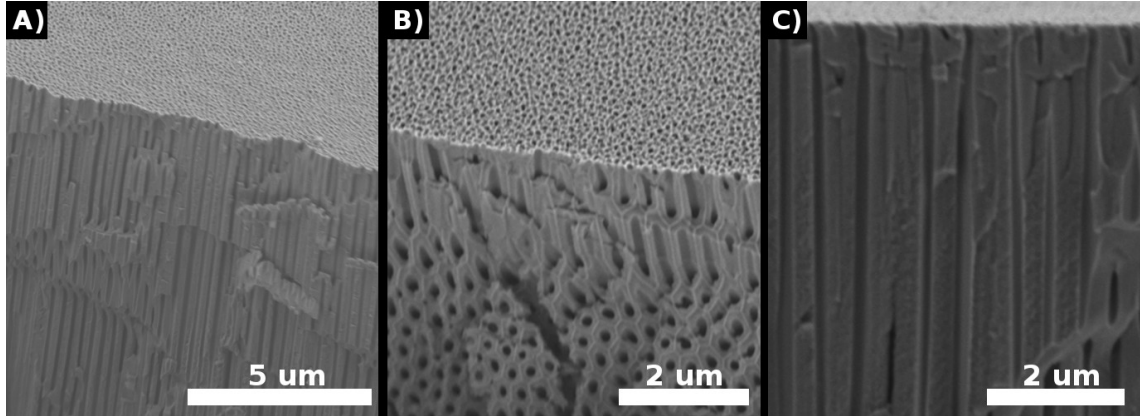


Fig. 3.7: Imágenes SEM de la sección transversal de diferentes muestras. Las figuras (A) y (B) muestran como en la superficie los poros tienen un crecimiento random para luego estar perfectamente alineados con la perpendicular de la superficie a lo largo de su longitud. En la Figura (C) se mide que esta región random es de apenas unos 100 nm. Las imágenes corresponden a diferentes muestras.

mA . Considerando que el área superficial de las muestras es $\pi r^2 = 2.54 \text{ cm}^2$, las densidad de corriente en nuestros procesos de anodización se sitúa alrededor de $0.157\text{--}0.176 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Por otro lado, la muestra control (Figura 3.6) fue preparada con un voltaje aplicado standard de 195 V que corresponde a una corriente de anodización del orden de $2.8\text{--}4.5 \text{ mA}$.

Por lo tanto, esta nueva metodología ha reducido la corriente de anodización entre 18 y 24 veces. La drástica reducción de la corriente de anodización junto al preciso control de la temperatura, evita la ruptura y la quemadura de la muestra. Además, hemos confirmado que el uso de baja corriente no implica una disminución del ratio de crecimiento de la alúmina. Los principales parámetros geométricos de las muestras estudiadas se resumen en la siguiente tabla:

Volt./Contr. (V/M)	D_{int} (nm)	D_p (nm)	Por. %	Tasa Crec. ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)
195/0.1	420	250	28.0	4.0-2.6
180/0.2	440	230	33.0	10.0-6.5
170/0.5	450	200	40.0	13.0-6.5

Tabla 3.1: Resumen de los parámetros morfológicos de las muestras anodizadas en ácido fosfórico y para diferentes concentraciones y voltajes aplicados. En columnas aparece concentración, distancia interporo, diámetro del poro, porosidad, tasa de crecimiento

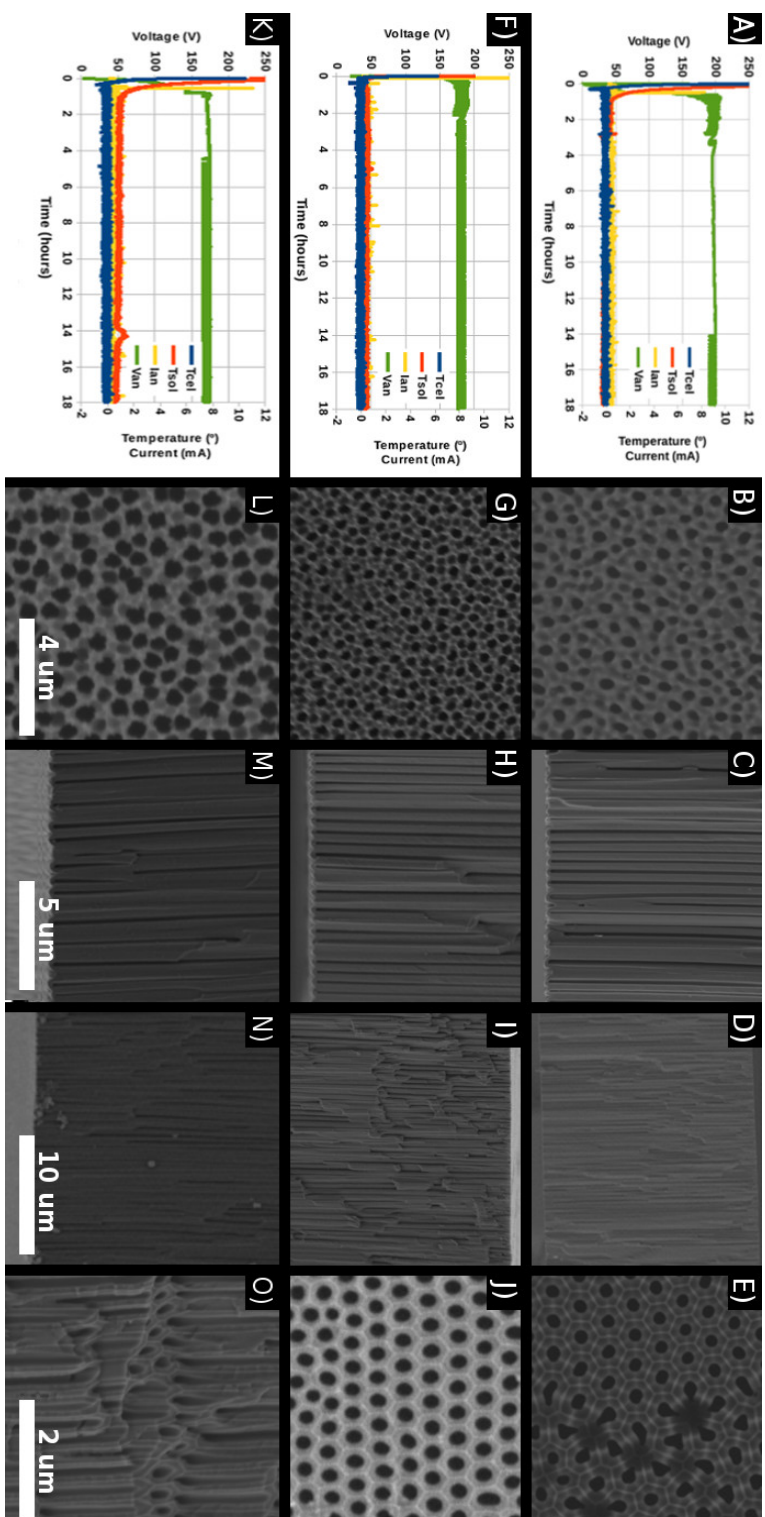


Fig. 3.8: Las figuras (A), (F) Y (K) muestra la evolución temporal de los parámetros durante el proceso de anodización. La corriente, el potencial aplicado, la temperatura de la celda y del baño se representa mediante los colores amarillo, verde, rojo y azul, respectivamente. Las muestras (B-E), (G-J) y (L-O) fueron preparadas bajo las diferentes condiciones 195 V -0.1 M, 180 V-0.2 M y 170 V-0.5 M., respectivamente. Las imágenes en la parte derecha (E), (J) (O) muestran la la superficie de las membranas después de un ataque químico para disolver las estructuras dendríticas.

En resumen, los parámetros obtenidos para el ácido fosfórico son:

- diámetro 250–200 nm,
- interporo 420–450 nm,
- densidad de corriente 0.16–0.18 $mA \cdot cm^{-2}$,
- porosidad 28–40%

3.3.2 El nuevo setup y la modulación en ácido fosfórico

En la sección [Anodización Mild, Hard y Pulsada](#) se describió la posibilidad de producir estructuras con poros modulados en diámetro mediante su anodización con pulsos periódicos de potencial o corriente. Seleccionando ciclos de pulsos con diferentes amplitudes y periodos, diversos trabajos publicados han demostrado la posibilidad de realizar estructuras moduladas con diferentes geometrías (Tabla [Anodización Pulsada](#)).

Tradicionalmente, la modulación de los poros ha sido realizada mediante el uso de señales simétricas o antisimétricas de voltaje, ya que tanto el diámetro de poro como su forma presentan una dependencia lineal con el voltaje aplicado. En relación a este comportamiento, debemos destacar el concepto de anodización cíclica que básicamente consiste en realizar lentas oscilaciones de las condiciones de anodización. Como un ejemplo, podemos destacar la combinación de una etapa de anodización media (MA) con otra dura (HA) cuyas densidades de corriente son $j = 1\text{--}5 mA \cdot cm^{-2}$ y $j = 30\text{--}250 mA \cdot cm^{-2}$ respectivamente. Dichas etapas tienen una duración de entre $\tau_{HA} \sim 0.5\text{--}3$ sec. para MA y de $\tau_{MA} \sim 30\text{--}180$ sec. para HA.

A partir de estos conceptos, hemos realizado una investigación comparativa usando pulsos de voltaje con periodo simétrico y no simétrico. En particular, hemos preparados dos muestras (Figura 3.9): en la primera se aplicó 195 V durante 20 min. seguido de 170 V durante otros 20 min. (tiempo simétrico); en el segundo caso, usamos una señal periódica no simétrica, 10 min. bajo un alto de voltaje aplicado (195 V) seguido de 50 min. a bajo voltaje (170V). Debemos hacer notar que en este último caso, aplicamos inicialmente 195 V durante 30 min, con el fin de alcanzar un grado satisfactorio de auto-organización en los poros.

La Figura 3.9 muestra los gráficos con los parámetros de anodización (temperatura, corriente y voltaje) junto con imágenes SEM de las membranas preparadas. Los resultados confirman que mientras el diámetro de los poros voltaje aplicado en los procesos MA y HA, sus longitudes dependen del tiempo de aplicación de cada pulso respectivamente. Se

recuerda que en comparación con la mayoría de los trabajos publicados donde se usan procesos MA y HA, nosotros hemos conseguido anodizar con densidades de corriente reducidas. La corriente medida de anodización está entre 3–6 mA lo que corresponde a una densidad de corriente del pulso entre 1.1–2.3 $mA \cdot cm^{-2}$.

De los resultados obtenidos, podemos destacar las siguientes conclusiones preliminares:

- a) A partir de la discusión descrita en la sección [Anodización Mild, Hard y Pulsada](#), se esperaba que el tamaño del poro debería decrecer al disminuir la densidad de corriente aplicada. Sin embargo, la presente investigación sugiere lo contrario, la modulación del poro aumenta para bajos voltajes y decrece para altos voltajes (Figura 3.10). Sospechamos que este desacuerdo viene como consecuencia de que la densidad de corriente medida es alrededor de 10 veces más alto para las muestras de fosfórico modulada que en el caso de la no modulada.
- b) La distancia interporo es alrededor de 400–500 nm y corresponde a un potencial aplicado de 170–195 V.

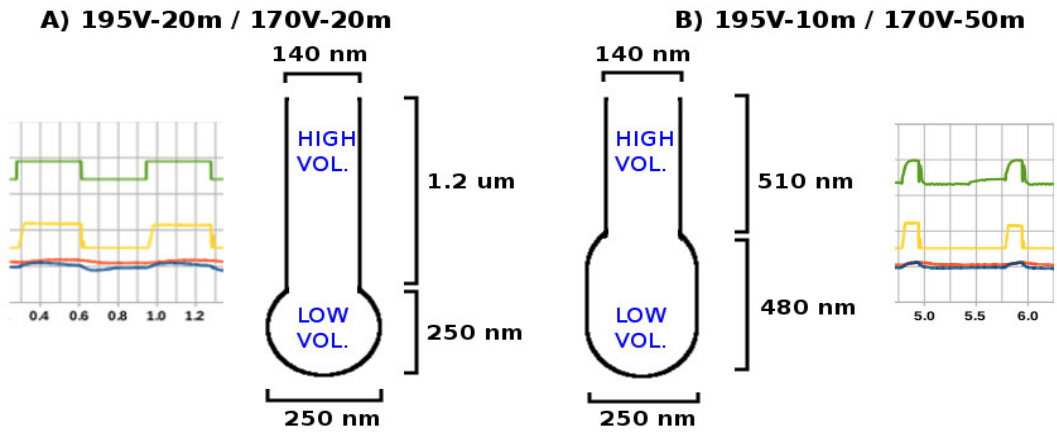


Fig. 3.10: Este esquema es una representa ideal de la forma geométrica de los poros para (A) una muestra crecida con tiempos simétricos de modulación, 20–20 min., y (B) con tiempos no simétricos, 10–50 min. Las gráficas muestran la evolución temporal de los voltajes aplicados, la corriente y la temperatura.

De acuerdo con la teoría descrita en la sección [Modelos de crecimiento](#), la anormal modulación de la muestra de fosfórico puede explicarse como un crecimiento preferente principalmente basado en Field Assited Dissolution (FAD) en vez de Field Assisted Flow (FAF).

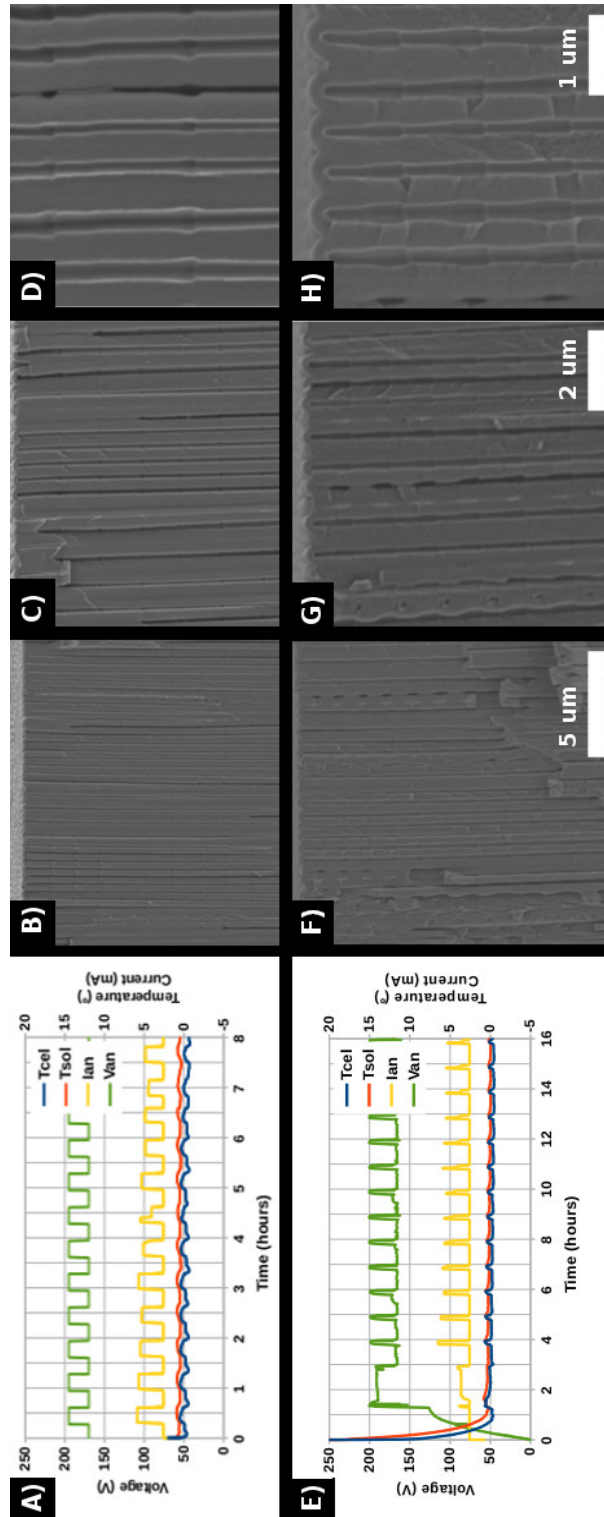


Fig. 3.9: Las figuras (A) y (E) muestra los parámetros monitorizados durante el proceso de anodización. La corriente, el potencial aplicado, la temperatura de la celda y del baño se representan mediante una línea amarilla, verde, rojo y azul, respectivamente. En el pulso simétrico, cada valor del voltaje se ha aplicado periódicamente cada 20 min. por ciclo (A e imágenes B, C y D). En el caso asimétrico, la duración del pulso HA es igual a 10 min., mientras que el pulso MA es 50 min. (E e imágenes F, G y H).

Estos experimentos han confirmado que podemos crecer estructuras con poros modulados usando baja densidad de corriente de anodización, es decir mediante un proceso casi puramente galvanostático. Por ello, a partir de aquí, se utilizará la siguiente nomenclatura: MALC y HALC para la anodización media y la dura a baja corriente, respectivamente. Esta nomenclatura es por razones históricas más que científicas.

Finalmente, un ataque químico (en ácido fosfórico al 5 wt% y a temperatura ambiente) nos proporciona la oportunidad de fabricar nanoestructuras con diámetros de poros controlable, así como de disminuir la capa barrera en la parte inferior de los poros. La Figura 3.11 muestra dos membranas de alúmina, crecidas mediante un proceso no simétrica 10–50 min., donde los poros modulados han sido ensanchados con el ataque químico descrito y para diferentes tiempos.

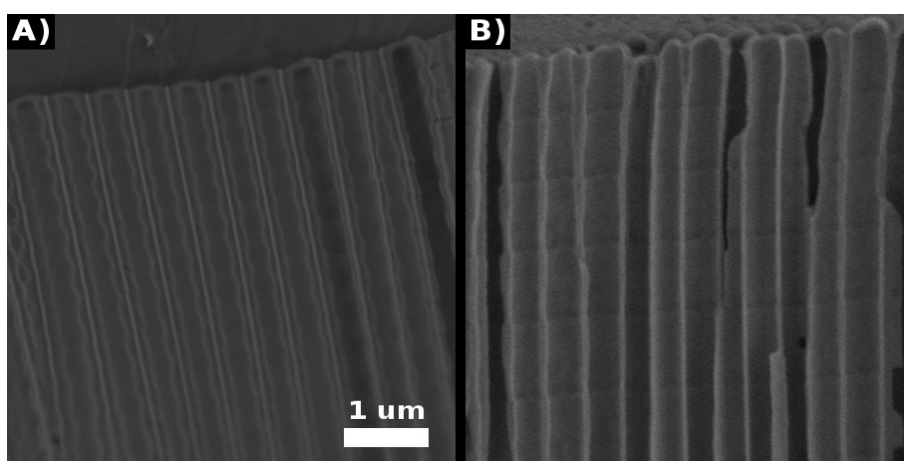


Fig. 3.11: Imágenes de SEM de las membranas moduladas con varios ataques. En fosfórico al 5 wt% durante A) 45 min y B) 90 min.

El ensanchamiento homogéneo de los poros en las dos regiones moduladas nos permite concluir que no existen variaciones significativas en su composición química. Sin embargo, las imágenes SEM (Figura 3.11) muestran una región más brillante entre los poros y que corresponden a regiones con diferente composición química [6].

En resumen, los parámetros de las muestras moduladas en ácido fosfórico son:

- diámetro 140–250 nm,
- interporo 420 nm,
- densidad de corriente $1.1\text{--}2.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3.3.3 Muestras de fosfórico: Morfología y análisis de densidad de corriente

Las muestras obtenidas tras dos etapas de anodización en ácido fosfórico presentan una distancia interporo (D_{int}) y un diámetro de poro (D_p) de 480 nm. y 150 nm., respectivamente (ver Tabla [Condiciones de Anodización](#)). Aunque las muestras producidas con el nuevo set-up presentan una morfología similar, el diámetro de poros ha aumentado hasta 250 nm., lo que significa un incremento del 180% respecto al diámetro comúnmente preparado.

Si comparamos la porosidad (ecuación [1.11](#)), esta aumenta desde el caso estándar de un 10% hasta el 28% o 44% para anodizaciones con 195 V–0.1 M o 170 V–0.5 M, respectivamente. El uso de soluciones ácidas con diferentes concentraciones no evita que el proceso de auto-organización de los poros tenga lugar, sumado al hecho de que no se observó el efecto de rotura o quemado en ninguna de las membranas preparadas, podemos confirmar el éxito en el diseño y desarrollo de nuestros sistemas de enfriamiento y control para la fabricación de alúmina porosa.

Otro aspecto a tener en cuenta es la aparición de tensiones mecánicas en la intercara metal-óxido durante el crecimiento de la alúmina. Dichas tensiones son originadas por el aumento volumétrico de la alúmina y tienden a minimizarse mediante la reducción del tamaño de la celda porosa. Por otro lado, este estrés generado en la interfase da lugar a fuerzas repulsivas entre los poros y ha sido considerado como la fuerza principal que promueve el ordenamiento hexagonal centrado [[8–12](#)].

Tanto el ratio de crecimiento como el volumen de expansión son más altos para la anodización HA que en el caso MA. Este hecho origina una alta tensión mecánica en la interfase del aluminio-óxido y da lugar a inhomogeneidades microscópicas en su superficie [[7, 26](#)]. Sin embargo, la baja densidad de corrientes generada durante los procesos HALC o MALC no promueven un stress mecánico tan elevado a la vez que la tasa de crecimiento se mantiene elevada. El ratio de crecimiento MA está alrededor de $1\text{--}6 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ que es muy similar al de HALC o MALC. Como se observa en la [3.9](#), no hay diferencias apreciables entre las densidades de corriente medidas para las muestras anodizadas en ácido fosfórico con diferentes concentraciones. La densidad de corriente es alrededor de $0.17 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ para poros simples mientras que aumenta a $2.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ para estructura de poros moduladas. Este aumento de hasta 10 veces en la densidad de corriente en los poros modulados es una condición necesaria para su correcta formación.

Como se mencionó la sección de [Capa Barrera y Expansión del Volumen](#), nuestros resultados sugieren que la medida del estrés en el óxido debe ser expansivo cuando la densidad de corriente es más pequeña que cierto valor límite (alrededor $4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) y comprensivo para mayores densidades de corriente. Siendo así, podemos distinguir dos regímenes diferentes:

- a) Usando el modelo compresivo FAF podemos explicar algunas cuestiones importantes como la Mild Anodization (MA) y Hard Anodization (HA), siendo además el responsable del crecimiento aleatorio de los poros bajo la aplicación de bajo voltaje y corriente.
- b) En el modelo FAF expansivo, la adecuada tensión provee las condiciones adecuadas para un crecimiento estable.
- c) En conclusión, creemos que el mecanismo que explica el correcto crecimiento de la alúmina porosa puede ser interpretado a partir del modelo FAF. Según el cual, el comportamiento anómalo observado en el tamaño de los poros en las muestras moduladas puede asociarse a la prevalencia del modelo FAF expansivo sobre el FAF compresivo. Es decir, tensiones expansivas aparecen con una baja corriente aplicada, mientras que la contribución de stress compresivo es más importante para mayores densidades de corriente.

En la Figura [3.12](#) se muestra de un modo esquemático la relación entre la densidad de corriente para cada tipo de anodización y su modelo de crecimiento. Desafortunadamente, la verificación de estos sub-modelos y otras cuestiones complejas requieren de un estudio más profundo y que proponemos como un trabajo futuro usando como punto de partida los estudios descritos y comentados en los modelos tratados en las secciones [Modelos de crecimiento](#)).

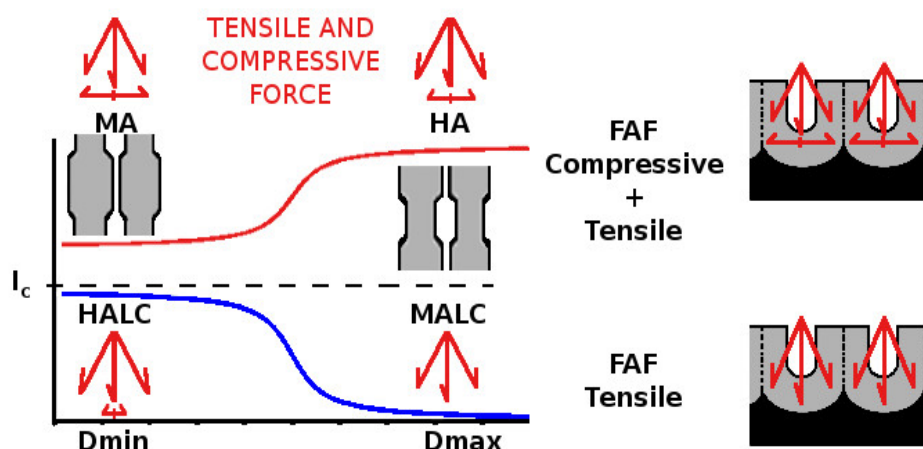


Fig. 3.12: (Derecha) Esquema que ilustra los diferentes tipos de crecimiento. la gráfica muestra la corriente para cada tipo de anodización frente al diámetro de poro. (Izquierda) Las líneas rojas representan las posibles direcciones preferenciales de crecimiento que son sensibles según la densidad de corriente, de aquí que el modelo del estrés cambie con la distribución de las líneas de corriente. Por ello el tamaño de los poros MA y HALC son más estrechos que para HA y MALC. El valor límite de corriente entre los dos comportamientos es I_c .

3.4 Ácido Oxálico

En la fabricación de membranas de oxálico porosa auto-organizada mediante dos etapas de anodización en ácido oxálico (0.3 M) y con un voltaje aplicado de 40 V, se produce un reordenamiento gradual de los poros inicialmente desordenados. La Tabla [Condiciones de Anodización](#) muestra las condiciones de anodización en las que usualmente se obtiene un buen grado de auto-organización, que en el caso del ácido oxálico es relativamente amplio y permite producir membranas porosas con una alta regularidad.

Se ha reportado que para alcanzar un buen régimen de auto-organización en anodizaciones de oxálico mediante HA, necesitamos aplicar voltajes entre 100 a 150 V (hasta tres veces más alto que el usado en MA). En nuestro trabajo, hemos demostrado que la auto-organización del poro es incluso posible aplicando 50, 80 o 110 V y con baja corriente. En la Figura [3.13](#), se muestran imágenes SEM de una muestra control crecida en ácido oxálico mediante dos etapas de anodización MA. Estas imágenes las utilizaremos para su posterior comparación con los nuevos experimentos realizados.

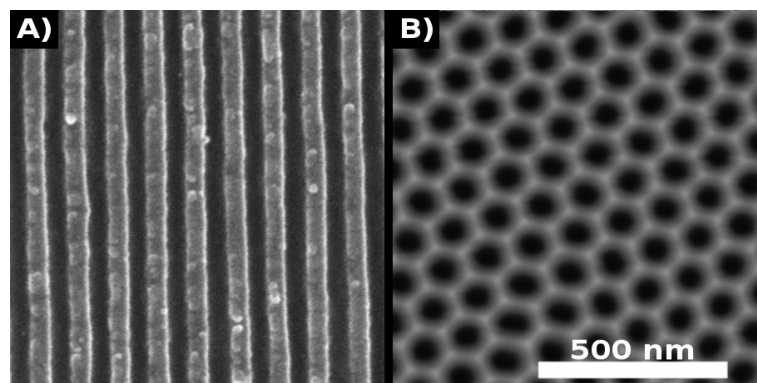


Fig. 3.13: Imágenes SEM de una membrana de alúmina preparada mediante dos etapas de anodización en ácido oxálico (0.3 M), con un voltaje aplicado de 40 V y una temperatura constante de 1°–2° C. (A) vista transversal y (B) superficial de la membranas.

En resumen, los parámetros obtenidos para la muestra control de ácido oxálico son:

- diámetro 40 nm,
- interporo 105 nm,
- densidad de corriente $1.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,
- porosidad 10 %.

3.4.1 El nuevo setup y ácido oxálico

A través de la siguiente sección hemos confirmado que el crecimiento auto-organizado de estructuras porosas mediante un paso de anodización es posible. En nuestro estudio, hemos realizado diferentes experimentos en los cuales se varía el potencial de anodización desde 50 a 110 V, manteniendo constantes tanto la concentración del ácido oxálico (0.3 M) como la temperatura de anodización (1°–2° C).

La Figura 3.14 muestra las imágenes SEM en sección trasversal de las membranas de alúmina preparadas en ácido oxálico. Los poros están perfectamente alineados con la superficie a pesar de ser una anodización de un solo paso.

La muestra preparada a alto voltaje, 110 V (Figuras 3.14 G, H e I), necesita un mínimo de 10 horas para alcanzar el voltaje requerido y como consecuencia, la corriente decrece hasta alcanzar un valor constante. La temperatura presenta más oscilaciones debido al calor generado en la reacción involucrada en el crecimiento del poro. Este aumento de calor se debe al incremento de la densidad de corriente. En la Tabla 3.2 resumimos los parámetros de los experimentos realizados con ácido oxálico.

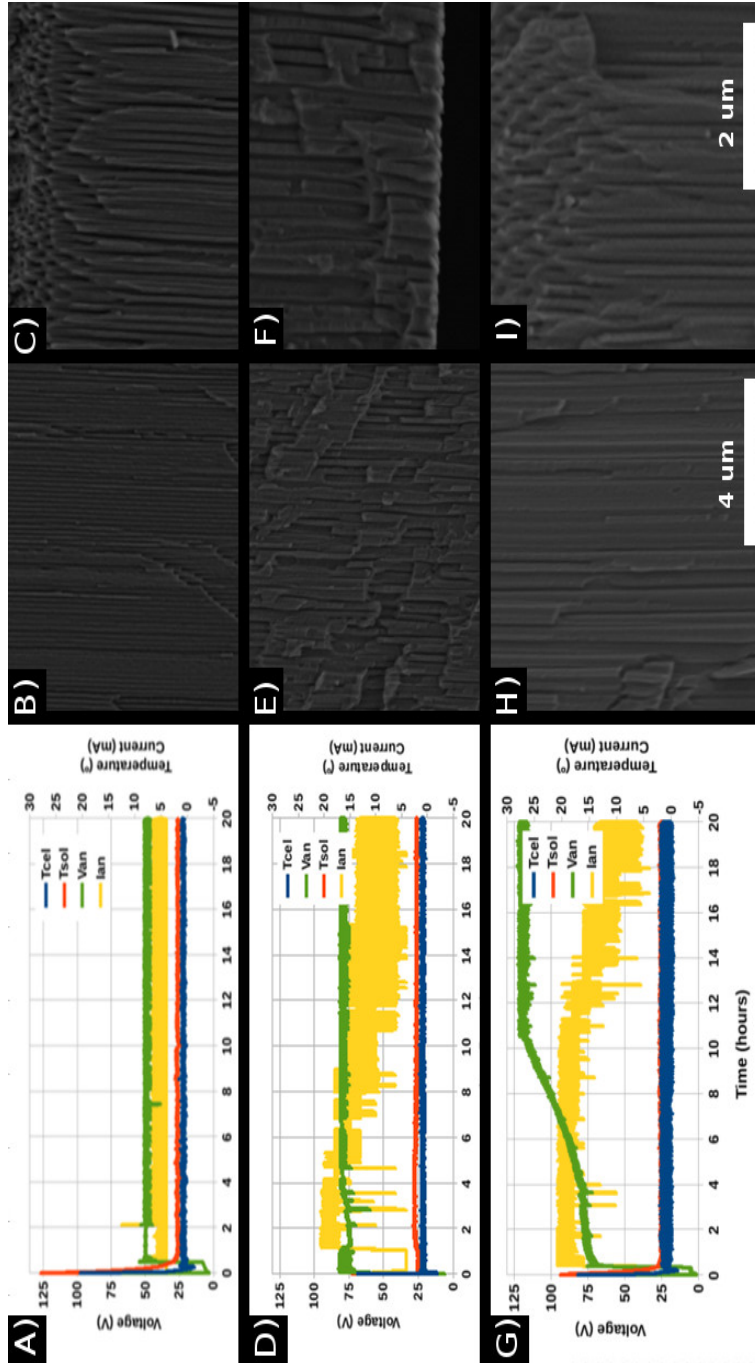


Fig. 3.14: Las gráficas muestran los parámetros de anodización monitorizados durante el tiempo de anodización aplicando 50 V (A), 80 V (B) y 110 V (C). La corriente, el potencial aplicado, temperatura de la celda y del baño se representan mediante los colores amarillo, verde, rojo y azul, respectivamente. Imágenes de cortes transversales de las membranas se muestran en (B), (C), (E), (F), (H) y (I).

Volt. (V)	D _{int} (nm)	D _p (nm)	Por. %	Corriente (mA · cm ⁻²)	Tasa Crec. (μm · h ⁻¹)
50	130	35	6.5	1.6-2.4	2.6-4.0
80	200	70	11.0	4.0-5.8	6.5-10.0
110	300	120	15.0	3.9-7.8	10-13.0

Tabla 3.2: Datos de diámetro de poro, porosidad, corriente y tasa de crecimiento para diferentes voltajes de anodización.

En las siguientes gráficas 3.15 se muestra la evolución de los parámetros de la tabla anterior en función del voltaje aplicado.

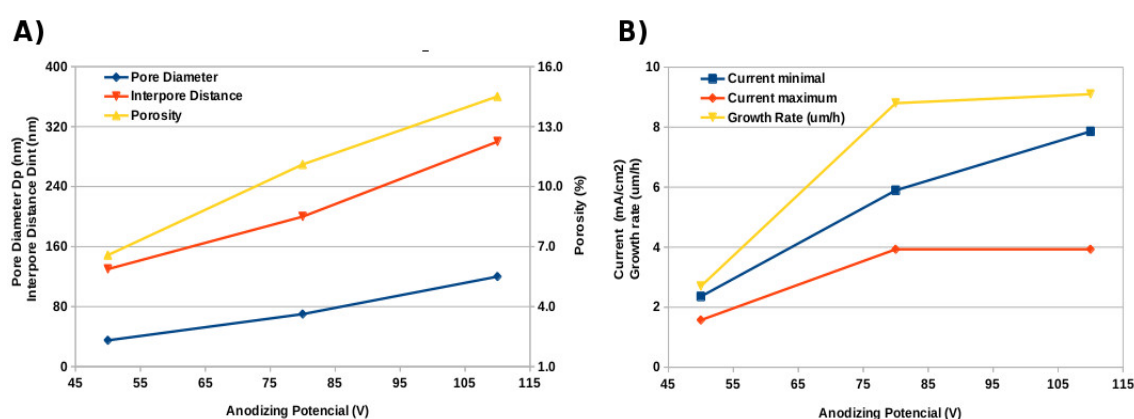


Fig. 3.15: La gráfica (A) muestra el diámetro de poro, la distancia interporo y la porosidad frente al voltaje aplicado. La gráfica (B) muestra la densidad de corriente máxima y mínima, así como la tasa de crecimiento frente al voltaje aplicado.

Bajo la aplicación de un voltaje de anodización entre 50 y 110 V, era esperable una densidad de corriente en el orden de 5–30 mA · cm⁻². Sin embargo, la corriente medida se encuentra entre 1.96–7.87 mA · cm⁻². Es decir, hemos obtenido una densidad de corriente hasta 4 veces más baja que los valores mostrados en la literatura (ver referencias en la Tabla [Condiciones de Anodización](#)).

Los ratios de crecimiento obtenidos para este rango de voltajes están de acuerdo con el medido en la muestra control. Sorprendentemente, la muestra anodizada a mayor voltaje (110 V) también presenta valores similares, aunque un valor más alto era esperado en concordancia con el ratio de crecimiento medido para una hard anodization (HA). Hemos concluido que este comportamiento está determinado por la densidad de corriente utilizada en el proceso y que en nuestro caso es menor que la utilizada en una HA.

La Figura 3.15 (A) muestra la evolución de los parámetros estructurales, diámetro de poro, distancia interporo y porosidad, en función del voltaje aplicado. Como se discutió anteriormente, la distancia interporo está de acuerdo con la expresión 1.13. Sin embargo el diámetro de poro está en desacuerdo con el proceso de HA. Dicho poro ha alcanzado los 120 nm. y representa un incremento de hasta un 200% en comparación con los 59 nm. previamente reportados (Tabla [Condiciones de Anodización](#)). La porosidad también presenta valores inesperadamente superiores al 10% y su valor está en desacuerdo con el 3–4% que se obtuvo mediante hard anodization (HA). La Figura 3.15 (B) parece confirmar que el máximo de corriente aplicada y el ratio de crecimiento están íntimamente correlacionados, y esto es debido a la relación entre el flujo iónico y el crecimiento del poro [Anodización Mild, Hard y Pulsada](#).

En resumen, los parámetros obtenidos para las muestras de ácido oxálico son:

- diámetro 35–120 nm,
- inteporo 130–300 nm,
- densidad de corriente $1.1\text{--}7.9\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,
- porosidad 6.5–15.0%.

3.5 Ácido Sulfúrico

En comparación con los anteriores ácidos, el ácido sulfúrico es más conductivo y hemos realizado distintas anodizaciones variando tanto el voltaje aplicado como su concentración.

La Figura 3.16 muestra las imágenes SEM de una anodización en dos etapas con ácido sulfúrico (2.4 M) y bajo un potencial aplicado de 20 V. Esta muestra será utilizada como muestra control.

La sección [Condiciones de Anodización](#) muestra las condiciones requeridas para obtener una membrana porosa de alúmina anódica usando ácido sulfúrico y con un razonable grado de orden. En particular, se requiere aplicar un voltaje de anodización de 20 o 25 V en combinación con diferentes concentraciones de ácido sulfúrico, 2.4 M o 0.3 M respectivamente.

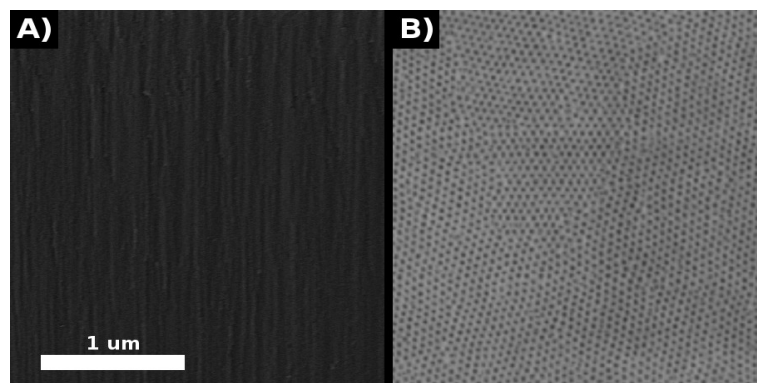


Fig. 3.16: Imágenes SEM de la sección transversal (A) y superficie (B) de una membrana de alúmina crecida con 20 V en una solución de ácido sulfúrico (2.4 M), a 1° C y mediante un doble proceso de anodización.

En resumen, los parámetros obtenidos para la muestra control en ácido sulfúrico son:

- diámetro 20 nm,
- inteporo 60 nm,
- densidad de corriente $50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,
- porosidad 13%.

3.5.1 El nuevo setup y el ácido sulfúrico

Esta sección se estudia la anodización en 0.3 M de ácido sulfúrico a 20V (20 V –0.3 M) y 0.03 M con voltaje aplicado de 30 V (30 V –0.03 M) manteniendo la temperatura constante (0°-1° C). En el segundo caso, la corriente de anodización excede del límite permitido por el software y el voltaje aplicado ha sido automáticamente restringido durante el proceso de anodización.

A continuación se muestran los gráficos de los datos de temperatura, corriente y voltaje obtenidos en cada uno de los experimento junto con las imágenes SEM superficiales y transversales de las muestras preparadas (Figura 3.17).

En la Figura 3.17 se observa que la anodización a 20 V es estable y el límite de corriente estipulado no se alcanza durante todo el desarrollo del proceso. La densidad de corriente aumenta suavemente durante los primeros 50 minutos tras lo cual alcanza un valor estable para el resto del proceso de anodización.

En contraste, la anodización en 30 V –0.03 M muestra una corriente oscilante durante las primeras 4 horas seguido de una estabilización para el resto del proceso. El compor-

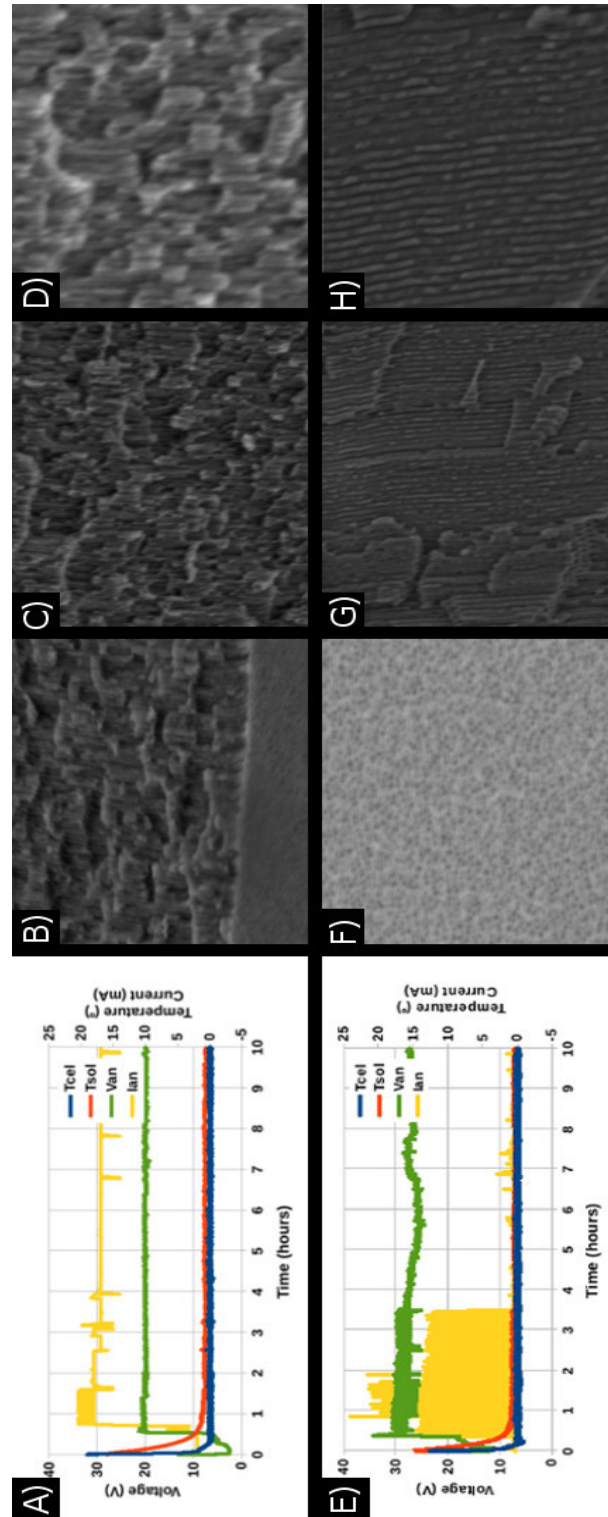


Fig. 3.17: Las gráficas muestran los parámetros de anodización monitorizados durante el tiempo de anodización para (A) 20 V -0.3 M y (B) 30 V -0.03 M. La corriente, el potencial aplicado, temperatura de la celda y del baño se representan mediante los colores amarillo, verde, rojo y azul, respectivamente. Imágenes SEM de los poros formados con un voltaje aplicado de 20 V (B, C y D) y 30 V (F, G y H).

tamiento de esta oscilación deberá ser objeto de un estudio más detallado. La siguiente Tabla 3.3 resume los parámetros de los experimentos realizados con ácido sulfúrico.

Esta sección muestra la anodización en ácido sulfúrico a 20 V –0.3 M y 30 V –0.03 M, en este ácido la corriente excede del límite permitido por el software y por lo tanto el voltaje es automáticamente restringido. Por eso necesario cambiar la concentración para alcanzar los 30 V.

La Figura 3.17 muestra las imágenes de SEM y los parámetros importantes para la anodización en ácido sulfúrico. La anodización a 20 V se observa más estable y el límite de la corriente no se alcanza durante la mayor parte del proceso.

Para llevar la anodización en ácido sulfúrico 0.3 M a 20 V, la densidad de corriente es mantenida constante sobre unos 50 minutos por el setup, luego la corriente alcanza un valor estable durante la anodización. En contraste, la anodización en 30 V – 0.03 M muestra una corriente oscilante durante 4 horas, después la corriente esta en estado estable. Esta oscilación desaparece y de hecho no es completamente entendida. La siguiente tabla resume los parámetros de los experimentos realizados con sulfúrico.

Volt./Contr. (V/M)	D _{int} (nm)	D _p (nm)	Por. %	Corriente (mA · cm ⁻²)	Tasa Crec. (um·h ⁻¹)
20/0.3	40	15	12.7	15-20	1.5-1.7
30/0.03*	75	20	6.5	15-20 / 0.5	1.8-2.0

Tabla 3.3: Anodización en ácido sulfúrico con diferentes voltajes y concentraciones. * La corriente oscila durante 4 horas entre 15-20 mA · cm⁻² y se estabiliza a 0.5 mA · cm⁻².

Las imágenes SEM muestran que el crecimiento de poros con una mejor alineación y organización, se obtiene cuando se aplican 20 V en vez de 30 V. A su vez, el voltaje más bajo origina poros con menos inhomogeneidades.

En resumen, los parámetros obtenidos para las muestras de ácido sulfúrico son:

- diámetro 15–20 nm,
- inteporo 40–75 nm,
- densidad de corriente 4–20 mA · cm⁻²,
- porosidad 12.7–6.5 %

3.6 Conclusiones

Este set-up nos ha permitido controlar diferentes parámetros geométricos de las muestras, como el diámetro de poro y su modulación, el grado de ordenamiento de los nanoporos y la porosidad.

A su vez, el desarrollo del proceso de anodización con baja corriente mantiene el grado de eficiencia en el proceso de crecimiento de la alúmina, evitando además la rotura o el quemado de la membrana.

Debido a estos factores, podemos concluir que el nuevo diseño constituye una herramienta poderosa para el proceso de anodización y abre una nueva esfera de investigación en la anodización de metales debido a su versátil diseño y su potencial electrónico.

Hemos demostrado que el límite de voltaje-corriente en las anodizaciones con ácido sulfúrico y fosfórico puede ser compensado mediante la variación de las concentraciones del electrolito sin sacrificar el grado de organización.

Durante más de 50 años, el crecimiento mecánico de los nanoporos se ha explicado a partir del modelo basado en Field Assisted Dissolution. De acuerdo con este Capítulo, sugerirnos que el modelo conocido como Field Assisted Flow (FAF) explica los resultados experimentales tras asumir la contribución de dos regímenes de crecimiento diferentes: una etapa con tensiones de tipo expansiva o compresiva que dependen de la densidad de corriente aplicada. Estos dos sub-modelos podrían explicar la conmutación de los roles en la modulación de anodización. Aun así, no se puede descartar la influencia del modelo Field Assisted Dissolution (FAD) en este tipo de anodización de baja corriente.

Finalmente, como se podrá observar en algunos de los experimentos descritos en el [Capítulo 5](#), la combinación de este set-up con una nueva técnica de prepatronado puede ayudar a mejorar considerablemente los procesos de anodización.

Capítulo 4: Nanohilos de Cobalto. Dependencia con el pH y la Longitud

Existen diferentes trabajos donde se establece la correlación entre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas en nanohilos de Cobalto. Dichas propiedades pueden ser alteradas mediante la modificación de la geometría de los hilos así como a través de variaciones controladas de los parámetros usados en el proceso de electrodeposición.

El Cobalto con estructura cristalina hcp presenta una fuerte anisotropía magneto-cristalina paralela al eje-c cristalográfico. Por otro lado, cualquier material ferromagnético crecido en forma de hilo presenta una anisotropía de forma paralelo al eje del hilo. De este modo, y en líneas generales, el comportamiento magnético de Nanohilos de Co vendrá dado por la competición entre ambas contribuciones.

En la primera sección experimental, se muestra como la estructura cristalina del Co, y en definitiva su eje de fácil magnetización, pueden ajustarse mediante una selección apropiada de las condiciones de electrodeposición.

En la segunda parte, se muestra la variación del comportamiento magnético en función del pH alto de la solución ($6 \leq \text{pH} \leq 7$). Se han observado abruptos cambios en la textura de los hilos y en sus propiedades magnéticas para estos valores de pH.

Para finalizar, se han estudiado Nanohilos de Co que presentan diferente tamaño de grano cristalográfico y una mezcla de texturas (hcp y fcc), y como estos factores afectan al comportamiento magnético. Todos los nanohilos de esta sección se han realizado a partir de membranas de ácido oxálico cuyo diámetro es 40 nm (descrito en [Capítulo 2](#)).

En resumen, en este Capítulo se hace especial hincapié en el importante rol que juega la anisotropía cristalina y como la presencia de diferentes fases de Co cambia el comportamiento magnético del sistema. Hemos estudiado la competición entre la anisotropía de forma del nanohilo y la anisotropía magnetocristalina. En particular, es importante comprender el rol del tamaño de grano así como de sus orientaciones cristalográficas.

4.1 Influencia del pH y de la longitud en los nanohilos de Co

Esta sección muestra la estructura cristalográfica y el comportamiento magnético de nanohilos electrodepositados con diferentes valores de pH y longitud. En todos los casos analizados en esta sección, la fase cristalográfica identificada es hcp y presenta una fuerte dependencia con el pH.

Los patrones de XRD y los ciclos de histéresis con el campo aplicado paralelo y perpendicular al eje de los hilos se muestran en la Figura 4.1. Se presenta una gráfica de XRD por cada valor de pH y en cada una de ellas se muestran los espectros XRD en función de la longitud de los hilos. La leyenda de la parte superior corresponde con la longitud de los nanohilos y en la parte derecha está la leyenda del valor del pH utilizado.

Antes de realizar las medidas de XRD, los contactos de oro (necesarios para la electrodeposición de los nanohilos) deben ser removidos usando una solución de yodo como se describe en la sección de SEM. Sin embargo, y a pesar de la disolución química del oro, las medidas de XRD confirman que éste no fue completamente eliminado.

Para un análisis cuantitativo de la textura preferente, hemos estimado los coeficiente de textura (TC) para cada grano de reflexión siguiendo los cálculos descritos en la sección [Difracción Rayos-X](#).

Los resultados obtenidos de los patrones de difracción, como los picos principales, los coeficientes de textura (TC) y el tamaño de grano para cada pH usado, han sido resumidos en la tabla 4.3. Por otro lado, la tabla 4.2 muestra los grados de orientación preferentes en el crecimiento de los nanohilos en función del pH utilizado y su longitud.

La Tabla 4.3 presenta un resumen del campo coercitivo y la remanencia reducida (extraídos de los ciclos de histéresis) de los nanohilos de Cobalto en función de su longitud y el valor de pH utilizado.

Del análisis de los resultados de XRD y los ciclos de histéresis, hemos llegado a las siguientes conclusiones:

- a) En general, los ciclos de histéresis muestra una alta coercitividad como una alta remanencia para el campo aplicado en paralelo, con una buena definición de una anisotropía uniaxial magnética menos para las muestras que no ofrecen dicho comportamiento se debe a que K.1 (pH 3 y cortos) y E.1 (pH 5 y largos) las cuales poseen ambas un ciclo histéresis muy similar en paralelo y en perpendicular.

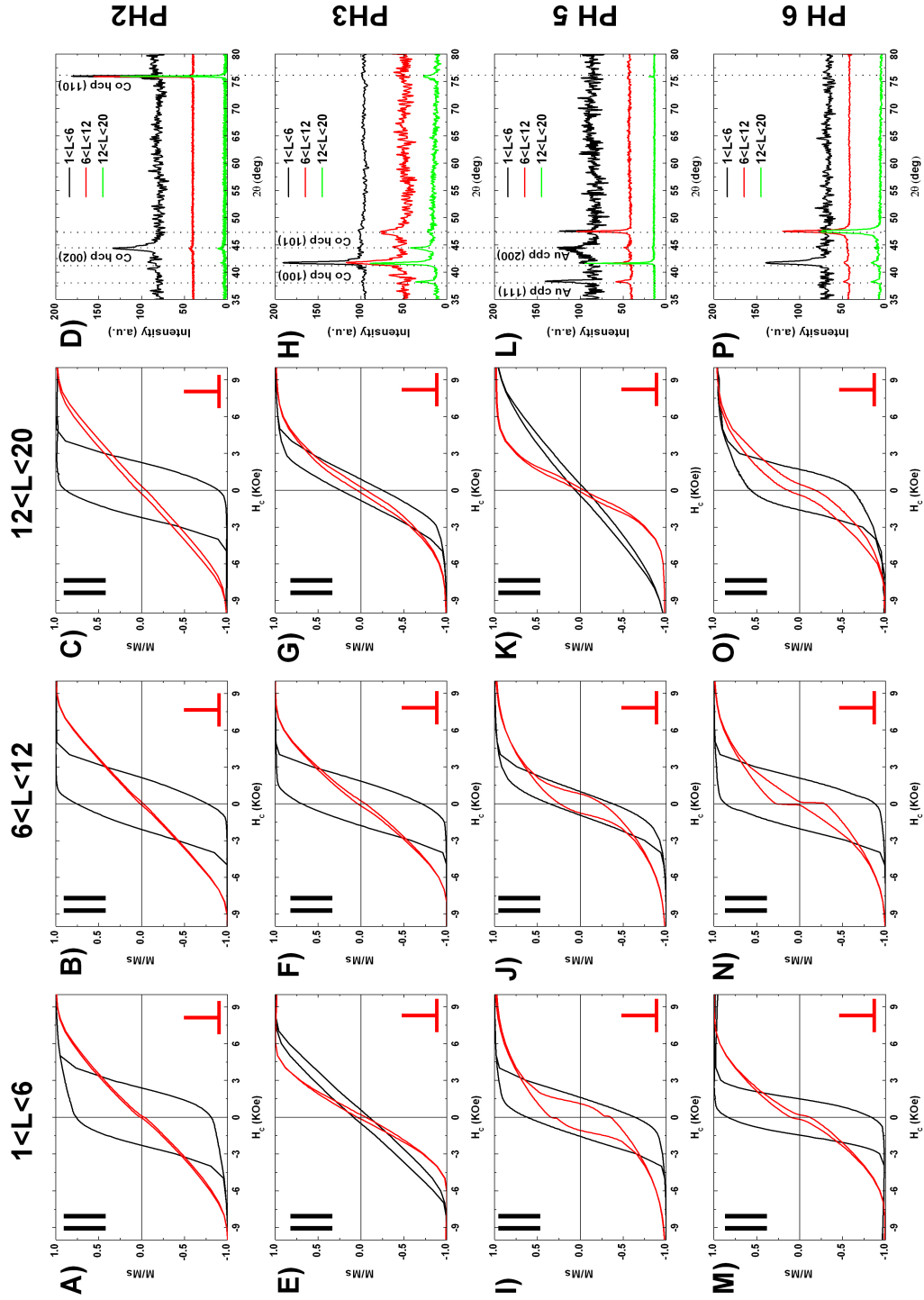


Fig. 4.1: Ciclos de histéresis, paralelo (||) y perpendicular (⊥) de nanohilos de Cobalto preparados bajo diferentes pH y longitudes. Los patrones de XRD muestran las diferentes texturas características de los hilos crecidos a diferentes pH y longitudes.

Coeficientes de textura, tamaños de grano y media del grano							
Longitud	pH	XRD	(100) ^{hcp}	(002) ^{hcp}	(101) ^{hcp}	(110) ^{hcp}	
1<L<6	2	TC	–	0.24	–	1.75	A.1
		GS (nm)	–	27.6	–	109.4	
		AG (nm)	–	3.4	–	96	
	3	TC	1.00	–	–	–	E.1
		GS (nm)	46.3	–	–	–	
		AG (nm)	46.3	–	–	–	
	5	TC	–	1.42	0.57	–	I.1
		GS (nm)	–	13.1	92.3	–	
		AG (nm)	–	9.3	26.5	–	
	6	TC	1.00	–	–	–	M.1
		GS (nm)	29.6	–	–	–	
		AG (nm)	29.6	–	–	–	
6<L<12	2	TC	–	0.01	–	1.98	B.1
		GS (nm)	–	35.9	–	193.6	
		AG (nm)	–	0.3	–	191.8	
	3	TC	2.35	0.40	0.24	–	F.1
		GS (nm)	27.2	40.1	18.1	–	
		AG (nm)	21.3	5.4	1.5	–	
	5	TC	1.30	–	0.69	–	J.1
		GS (nm)	108.9	–	76.1	–	
		AG (nm)	70.9	–	26.6	–	
	6	TC	0.35	–	1.65	–	N.1
		GS (nm)	39.0	–	45.7	–	
		AG (nm)	6.9	–	37.5	–	
12<L<20	2	TC	–	0.03	–	1.96	C.1
		GS (nm)	–	44.0	–	165.1	
		AG (nm)	–	0.7	–	162.5	
	3	TC	1.40	0.91	–	0.68	G.1
		GS (nm)	53.6	35.8	–	30.5	
		AG (nm)	25.1	10.9	–	6.9	
	5	TC	1.62	–	–	0.37	K.1
		GS (nm)	199.4	–	–	296.1	
		AG (nm)	162.4	–	–	55.0	
	6	TC	0.69	–	1.39	–	O.1
		GS (nm)	31.8	–	33.4	–	
		AG (nm)	9.7	–	23.2	–	

Tabla 4.1: Coeficientes de textura (TC), tamaños de grano (GS) y media del grano (AG) de las diferentes muestras en los planos de reflexión $(100)^{hcp}$, $(101)^{hcp}$, $(110)^{hcp}$ y $(110)^{hcp}$. Las coeficientes de textura que son mayores que 1 representan texturas preferenciales de orientación.

4.1. INFLUENCIA DEL pH Y DE LA LONGITUD EN LOS NANOHILOS DE CO

Textura preferente de Cobalto				
Longitud	pH 2	pH 3	pH 5	pH 6
1<L<6	$(110)^{hcp}$	$(100)^{hcp}$	$(002)^{hcp}$	$(100)^{hcp}$
6<L<12	$(110)^{hcp}$	$(100)^{hcp}$	$(100)^{hcp}$	$(101)^{hcp}$
12<L<20	$(110)^{hcp}$	$(100)^{hcp}$	$(100)^{hcp}$	$(101)^{hcp}$

Tabla 4.2: Textura preferente de los nanohilos de Cobalto por longitudes según los datos de los patrones XRD.

Coercitividad y Remanencia						
Longitud	pH	$H_{cor}(Oe)$ ()	$M_{rem} \backslash M_{sat}$ ()	$H_{cor}(Oe)$ (\perp)	$M_{rem} \backslash M_{sat}$ (\perp)	
1<L<6	2	2350	0.77	82	0.02	A.1
	3	547	0.09	167	0.05	E.1
	5	1586	0.62	1092	0.34	I.1
	6	1480	0.85	185	0.11	M.1
6<L<10	2	2110	0.76	122	0.02	B.1
	3	1816	0.69	209	0.04	F.1
	5	960	0.37	795	0.24	J.1
	6	2060	0.87	130	0.28	N.1
12<L<20	2	2243	0.89	311	0.05	C.1
	3	871	0.24	237	0.05	G.1
	5	477	0.06	146	0.03	K.1
	6	1655	0.59	442	0.16	O.1

Tabla 4.3: Parámetros experimentales extraídos de los ciclos de histéresis.

- b) Para pH 2, los nanohilos presentan una estructura $(110)^{hcp}$. La remanencia reducida longitudinal aumenta con la longitud de los hilos. Este hecho se asocia al incremento de la contribución de la anisotropía de forma asociada al aumento de la longitud.
- c) Para pH 3.0, y aunque se observa que la estructura cristalina preferente es $(100)^{hcp}$ para las tres longitudes, los ciclos de histéresis muestran unos comportamientos bastante diferentes. Mientras la muestra con hilos más cortos (E.1) prefiere ser imanada en la dirección perpendicular al eje de los hilos, la anisotropía efectiva es paralela para de longitud intermedia (F.1). La muestra con nanohilos más largos no presenta una clara dirección preferencial de anisotropía magnética (G.1). La diferencia más remarcable entre estas muestras se encuentra en la reducción en el tamaño de grano desde unos 45 nm para E.1 hasta 25 nm para F.1.
- d) Para pH 5.0, lo nanohilos más cortos (I.1) presentan una textura $(002)^{hcp}$ y una fuerte anisotropía efectiva paralela al eje de los hilos ya que tanto la anisotropía de forma como la magnetocristalina favorecen la alineación de la imanación en esta dirección. A pesar de que los nanohilos intermedios (J.1) y largos (K.1) tienen una textura preferencial $(100)^{hcp}$, el eje de fácil imanación cambia de paralelo a perpendicular al eje de los hilos al aumentar su longitud. Para explicar este comportamiento, nos debemos remitir al cambio en el tamaño de grano desde 70 nm. a más de 160 nm., para nanohilos intermedios y largos respectivamente.
- e) Para pH 6.0 (alto), se encontró que en las longitudes pequeñas (M.1) es más favorable la textura $(100)^{hcp}$, mientras para longitudes mayores aparece la textura principal $(101)^{hcp}$ acompañada de una secundaria $(100)^{hcp}$. En las tres situaciones, la anisotropía efectiva es uniáxica y paralela al eje de los hilos. Sin embargo, su intensidad es menor para los hilos más largos (O.1). El incremento de la fase cristalina secundaria frente a la principal es el responsable de la reducción de la contribución de la anisotropía magnetocristalina a la anisotropía efectiva.
- f) Para nanohilos largos, se observa una textura preferente en la dirección $(110)^{hcp}$ para pH bajo. Al incrementar el pH hasta 6, se observa un incremento en el patron XRD del pico $(101)^{hcp}$. En pH de valor medio, la textura es preferentemente $(100)^{hcp}$.

g) De la Figura 4.1 y tabla 4.3, se concluye que el sistema de nanohilos con una anisotropía efectiva uniáxica más fuerte a lo largo del eje de los hilos es C.1. Esta muestra se preparó con un bajo pH (2) y creció en una estructura preferente $(110)^{hcp}$. El comportamiento contrario se ha obtenido para la muestra K.1, que presenta el eje de fácil imanación en la dirección perpendicular al eje de los hilos y se preparó con un valor de pH de 5 y presenta una textura $(100)^{hcp}$. En función los parámetros del proceso de electrodeposición seleccionados, podemos fabricar nanohilos de Co variando sus propiedades magnéticas en un amplio rango.

4.1.1 HRTEM y efecto del pH de disolución

El objetivo de esta sección es la determinación de la estructura cristalina y la posición relativa de los cristales con estructura hcp dentro del hilo. Dado que la técnica de SEM no provee información sobre la estructura del cristal, hemos realizado medidas de HRTEM que nos han permitido desvelar la posición de la verdadera orientación cristalina dentro del hilo.

Para este apartado, se han estudiado 3 muestras diferentes que fueron crecidas usando distintos pH (mirar la Figura 4.1, similares a G.1, J.1 y N.1). La imagen de las secciones transversales de SEM (Figura 4.2) confirman que las dimensiones de los nanohilos preparadas bajo diferentes pH son 40 nm de diámetro y siendo las longitudes respectivas 14, 8 y 6 μm .

Por otro lado, los análisis de XRD muestran que la textura hcp es la única textura detectada y se han identificado las orientaciones cristalinas siguientes:

- a) Para pH=3.0 y longitud 14 μm , el pico más fuerte de difracción se asocia a la reflexión de Co $(100)^{hcp}$, que corresponde a la muestra G.1.
- b) Para pH=5.0 y longitud 8 μm , dos picos asociados la estructura $(100)^{hcp}$ y $(101)^{hcp}$ son visibles, y corresponde a la muestra J.1.
- c) Para pH=6.0 y longitud 6 μm , el pico principal esta asociado a la estructura $(101)^{hcp}$, y corresponde a la muestra N.1.

Los patrones de XRD muestran una significativa evolución en la orientación del cristal, el pico más pequeño a bajo pH se asocia a la textura $(100)^{hcp}$. Conforme se incrementa el pH, aparece el pico de la textura $(101)^{hcp}$.

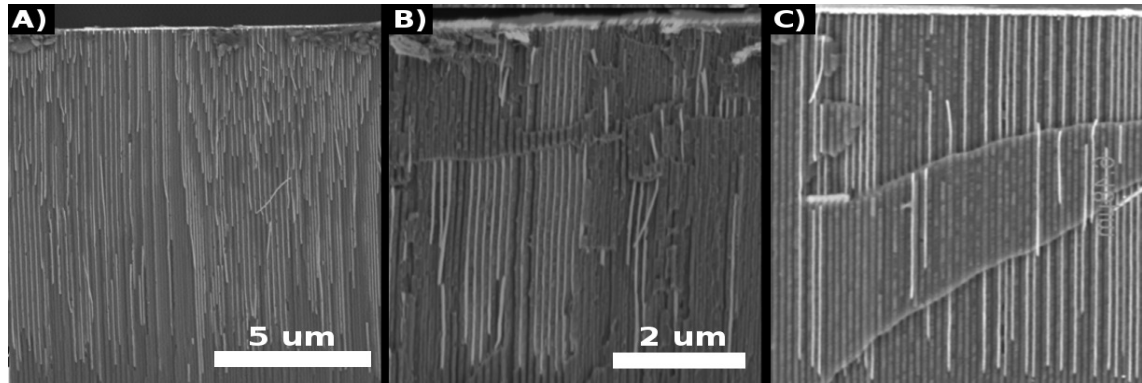


Fig. 4.2: Imágenes SEM de la sección transversal de los nanohilos de Co, donde la parte más brillante corresponde a los Nanohilos. Las muestras fueron preparadas bajo diferentes pH: A) pH 3.0 (G.1), B) pH 5.0 (J.1) y C) pH 6.0 (N.1). Las imágenes (B) y (C) tienen la misma escala.

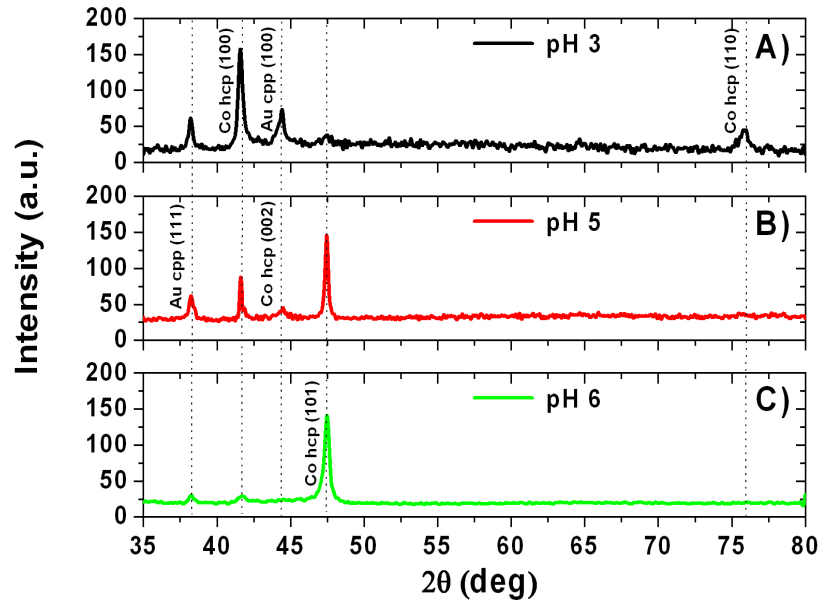


Fig. 4.3: Patrones de XRD de los nanohilos de Cobalto para diferentes pH: A) pH 3.0 (G.1), B) pH 5.0 (J.1) y C) pH 6.0 (N.1).

4.1. INFLUENCIA DEL PH Y DE LA LONGITUD EN LOS NANOHILOS DE CO

En el análisis de los nanohilos de HRTEM, las muestras de alúmina fueron disueltas en ácido fosfórico como se describió en la sección de SEM. Una vez disueltos y tras varias etapas de limpieza con etanol, se pone una gota que contiene estos nanohilos en un portamuestras de carbón para su medida en HRTEM (para más detalles mirar la sección Microscopía Electrónica de Transmisión).

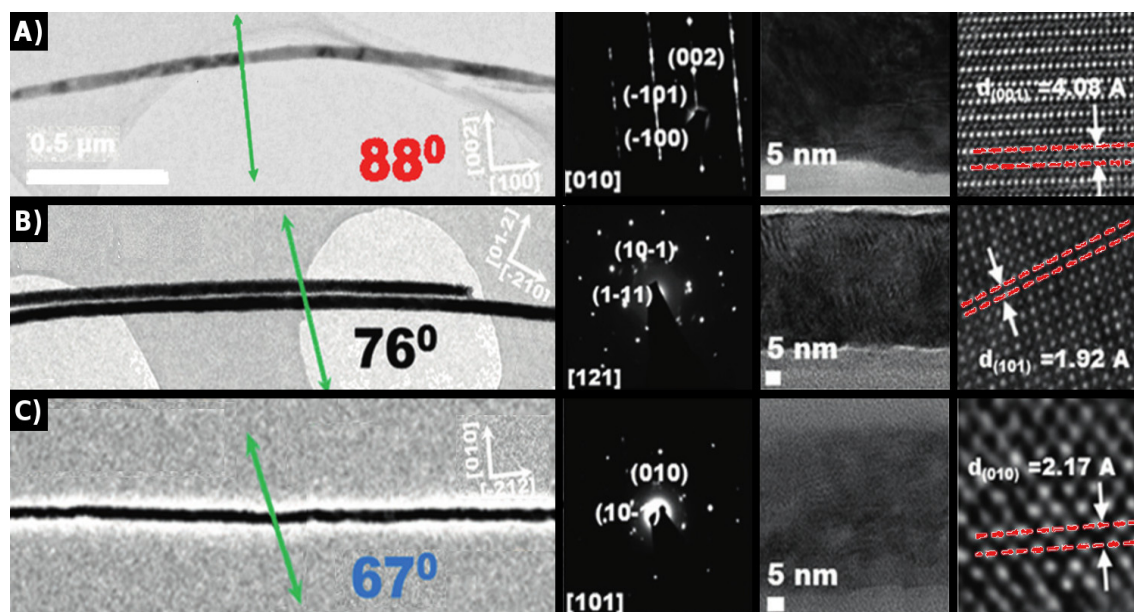


Fig. 4.4: Imágenes HRTEM de los nanohilos preparados en diferentes pH: A) pH 3.5 (G.1), B) pH 5.0 (J.1) y C) pH 6.0 (N.1). Por cada pH se muestra una imagen HRTEM, donde la flecha verde muestra la dirección de la celda hcp dentro del hilo. En la parte derecha de estas mismas imágenes, se detallan los planos de reflexión y la orientación del cristal. La columna central corresponde a los patrones de difracción de las imágenes HRTEM. Las dos últimas columnas (a la derecha) son dos imágenes de alta resolución que nos han permitido determinar las distancia entre los planos de reflexión.

Los patrones SAED y las imágenes de alta resolución de microscopía de transmisión (HRTEM) confirman su estructura policristalina hcp y dependencia de su orientación con respecto al pH del electrolito (Figura 4.4).

Las medidas de CBED, en donde el haz de electrones atraviesa la nanoestructura, nos han permitir estudiar de forma detallada la orientación de los granos cristalográficos en los nanohilos de Cobalto preparados bajo diferentes pH. Las medidas CBED se realizaron en diferentes posiciones, lo que nos ha permitiéndolo determinar la orientación del eje c cristalográfico a lo largo del eje del nanohilo (ver Figura 4.4). Los resultados más destacados del estudio son:

- a) pH 3.5 (G.1) de 14 μm, la medidas obtenidas corresponden a la estructura $(110)^{hcp}$

y el eje-c cristalográfico se sitúa a $88^\circ \pm 1^\circ$ con respecto al eje del hilo.

- b) pH 5.0 (J.1) de 8 μm , los espectros muestran los picos $(100)^{hcp}$ y $(101)^{hcp}$. En este caso, la estructura hcp creció preferentemente en una dirección a $76^\circ \pm 2^\circ$ con respecto del eje del hilo.
- c) pH 6.0 (N.1) de 6 μm , el pico visible corresponde a la reflexión $(101)^{hcp}$ y el eje-c de la estructura hcp está inclinado $67^\circ \pm 3^\circ$ respecto al eje del hilo.

La Figura 4.5 muestra un incremento de la densidad de dislocaciones con el incremento del pH. En estas estructuras, la dirección de las dislocaciones corresponden al eje de la celda $(002)^{hcp}$ y su formación se debe a la interrupción en la sucesión ABAB de los planos hexagonales (mirar sección [Nanohilos de Cobalto](#)). De este modo, las dislocaciones originan una forma helicoidal torcida del cristal alrededor de la dirección del hilo.

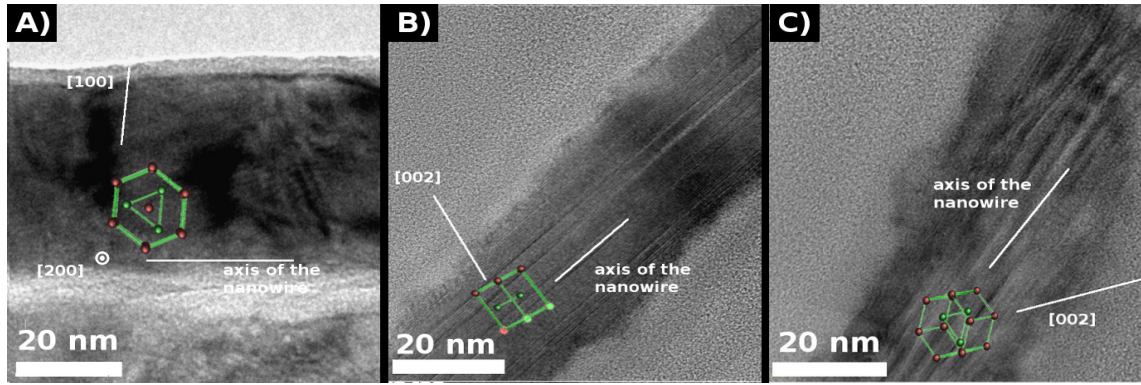


Fig. 4.5: Imágenes HRTEM de Cobalto preparados bajo diferentes electrolitos de pH: A) pH 3.0 (G.1), B) pH 5.0 (J.1) y C) pH 6.0 (N.1). Las líneas blancas indican la orientación del cristal y el eje de dicha celda. La orientación de la celda hcp se representa dentro del nanohilo y la inclinación del eje-c se ha estimado de los patrones de difracción obtenidos.

Del análisis de la estructura cristalográfica a lo largo del hilo, podemos concluir que el plano $(100)^{hcp}$ mantiene la misma orientación para pH 3.0 (G.1) lo que significa que la orientación del cristal no cambia significativamente a lo largo de la longitud.

En cambio, en la muestra con pH 6.0 (N.1), la orientación del cristal cambia a lo largo del nanohilo. En este caso, el plano $(002)^{hcp}$ muestra una rotación continua y perpendicular al eje del nanohilo, con un ángulo aproximado de 40° por cada 3 μm . La muestra con pH intermedio (J.1) muestra un comportamiento similar y con una rotación de unos 15° .

Un primer análisis cuantitativo de los ciclos de histéresis confirma un diferente comportamiento magnético para las muestras crecidas en diferentes condiciones de pH (Figura

4.6). Por ejemplo, los ciclos de histéresis longitudinales muestran un incremento de tanto el campo coercitivo (de 871 a 2060 Oe) como de remanencia reducida (de 0.24 a 0.78) al incrementar el pH.

Como se comentó con anterioridad, el comportamiento magnético depende principalmente de la competencia entre los términos de la anisotropía de forma y la magnetocrystalina. Mientras que la anisotropía de forma depende de la geometría de los hilos y es igual en las tres muestras, la energía magnetocrystalina depende de la orientación del eje-c cristalográfico en los nanohilos de Cobalto con estructura hcp.

Hemos determinado que el eje-c cristalográfico cambia desde prácticamente perpendicular al eje del hilo (89°) para la muestra con pH 3.0 (G.1), a 67° en la muestra con pH 6.0 (N.1). Por lo tanto, en la muestra con pH bajo, las anisotropías de forma y magnetocrystalina están orientadas perpendicularmente (89°) y la competencia entre ambos términos es máxima. Sin embargo, en la muestra con pH alto, el ángulo entre las anisotropías es menor (67°) favoreciendo que el eje de fácil imanación se oriente a lo largo del eje del hilo.

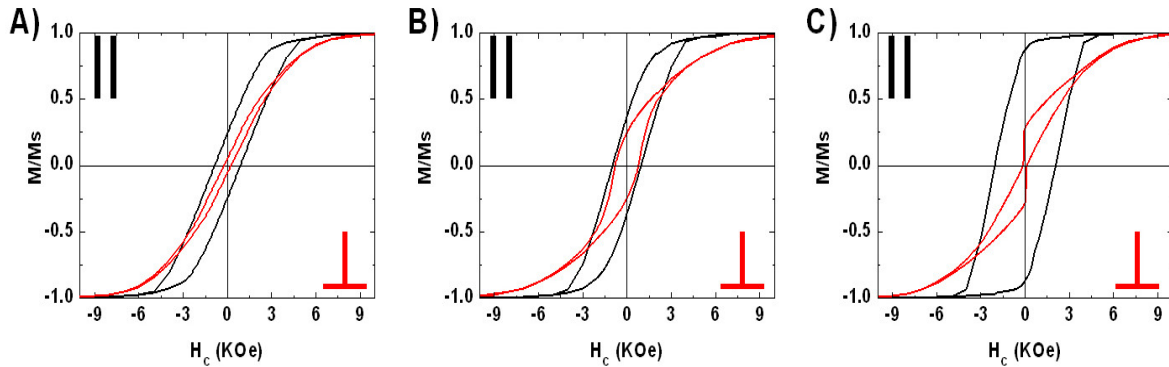


Fig. 4.6: Ciclo de histéresis longitudinal (\parallel) y perpendicular (\perp) de las muestras preparadas bajo (A) pH 3.0 (G.1), (B) pH 5.0 (J.1) y (C) pH 6.0 (N.1). Siendo las longitudes respectivas 14, 8 y 6 μm .

En la siguiente tabla 4.4 resumimos la coercitividad y remanencia reducida, longitudinal y transversal, junto con la textura preferente y el ángulo entre el eje-c cristalográfico y el eje del nanohilo para las tres muestras estudiadas.

Se debe recordar que el modo coherente de reversión corresponde a una rotación homogénea de la magnetización al unisono a lo largo de la longitud del nanohilo. Los modos de reversión transversal y de pared vórtice corresponde a la nucleación y propagación del dominio de pared (transversal o tipo vórtice) en la longitud del hilo. En líneas generales,

Coeficientes de textura, tamaños de granos y media del grano						
pH	$H_{cor}(Oe)$ ()	$M_{rem} \backslash M_{sat}$ ()	$H_{cor}(Oe)$ (\perp)	$M_{rem} \backslash M_{sat}$ (\perp)	Textura preferente	Ángulo*
3.0	871	0.24	237	0.05	(100) ^{hcp}	88°
5.0	960	0.37	796	0.24	(100) ^{hcp}	75°±2°
6.0	2060	0.87	130	0.28	(101) ^{hcp}	68°±3°

Tabla 4.4: Parámetros experimentales magnéticos de los nanohilos de Cobalto extraídos de los ciclos de histéresis. Muestras preparadas con pH 3.0 (G.1), pH 5.0 (J.1) y pH 6.0 (N.1).

el tipo de reversión del nanohilo es aquel que ofrezca la menor coercitividad, es decir, que minimice la energía [57].

Para menor pH, el modo de reversión de magnetización como una función del campo aplicado puede ser una aproximación de la función coseno, sin embargo, los modos de reversión curling y transversal muestran una coercitividad similar. Las simulaciones muestran que entre 60° y 90° se produce una reversión magnética mediante quasi-curling, sin embargo, en contraste se esperaba un dominio de pared vórtice de propagación para un ángulo menor de 75° [58].

La dependencia angular de la remanencia para la reversión mediante el domino de pared y para el cuasi-curling son muy diferentes, una fuerte anisotropía uniaxial evita el modo curling debido a la competencia entre la anisotropía de forma y la magnetocristalinidad.

El alto pH 6.0 (N.1) puede observarse un salto en el modo de reversión de magnetización cuando el campo perpendicular aplicado a los hilos, este salto sugiere que la rotación de la magnetización fuera del core es hacia la dirección del campo y el modo rotacional es producido por una dominio vórtice de pared de propagación [58, 59].

A fin de obtener más información sobre la mecanismo de reversión magnética, la dependencia angular se determino experimentalmente (mirar Figura 4.7).

Esta gráfica junto a las simulaciones confirman que para los nanohilos con ángulo de 76° entre la celda y el eje del nanohilo tienen un modo de reversión quasi-curling. Para ángulos pequeños se tiene que el modo de reversión es una pared de dominio tipo vórtice (VDW). Por eso el incremento de pH causa la transición del modo quasi-curling al modo VDW.

4.1. INFLUENCIA DEL PH Y DE LA LONGITUD EN LOS NANOHILOS DE CO

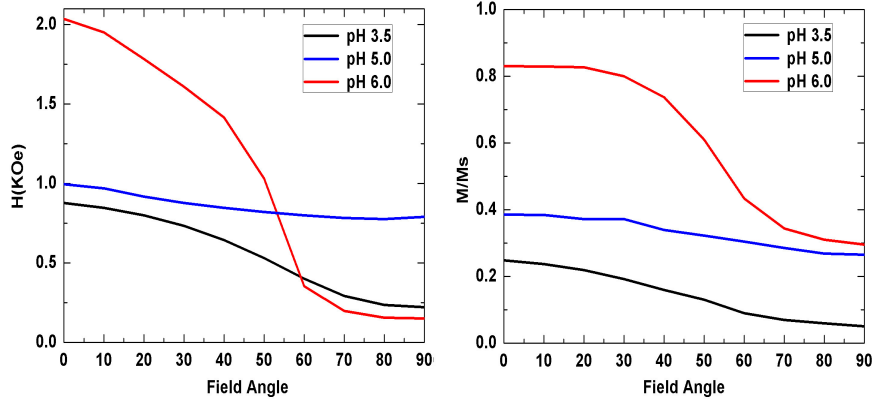


Fig. 4.7: Ciclos de histéresis longitudinales (\parallel) y perpendiculares (\perp) de los nanohilos de Cobalto bajo pH 3.5, 5.0 y 6.0. Se indican los valores de coercitividad H_c y remanencia M_{rem}/M_{sat} .

4.1.2 Medidas de BLS

Estas medidas se llevaron a cabo en muestras de pH 3.5 y pH 6.0 para unas longitudes de entre $8 < L < 18$. Dichas muestras presentan texturas de $(100)^{hcp}$ - $(110)^{hcp}$ para pH 3.5 y $(101)^{hcp}$ para pH 6, dicho comportamientos magnéticos y rayos-X son parecidos a los que los que se mostraron en la sección anterior (por ejemplo G.1 y O.1), respectivamente, difiriendo en la longitud de estas.

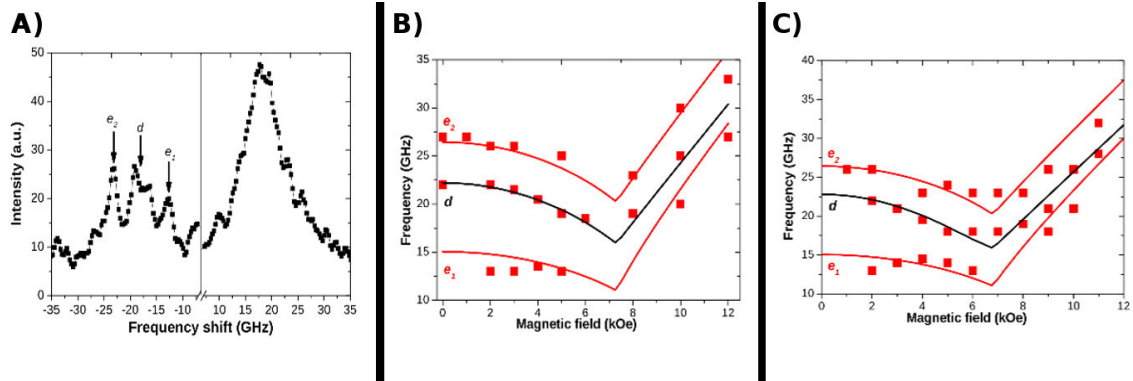


Fig. 4.8: (A) Espectro BLS, para el caso de la muestra de pH 6, campo de 6 kOe y con un ángulo de incidencia de 30° . (B) y (C) muestra variación de la frecuencia con el campo aplicado para pH 3.5 y pH 6.

En la Figura 4.8 se observa en (A) la asimetría con respecto a d entre en el proceso de dispersión de Stokes/anti-Stokes asociados a la interacción dipolar, siendo sus modos de canje los máximos e_1 y e_2 . La evolución con la frecuencia de la interacción dipolar

entre nanohilos y sus dos modos de exchange en función del campo aplicado se muestran en la figura (B) y (C) respectivamente para pH 3.5 y pH 6. Los símbolos de la gráfica representan las medidas y las líneas sólidas se sacan de los modelos de descritos en las referencias [60,61].

4.2 Influencia para alto pH (6-6.7) en los nanohilos Co

En esta sección nos hemos centrado en estudiar el efecto de usar soluciones de electrodeposición con altos valores de pH (entre 6.0-6.7 y de longitud entre $3 \leq L \leq 6 \mu\text{m}$) sobre el crecimiento de las fases cristalinas en nanohilos de Cobalto. Hemos observado que el comportamiento magnético es muy sensible a pequeñas variaciones del pH y lo hemos asociado a cambios abruptos en la textura cristalina de los hilos.

La Figura 4.9 muestra los ciclos de histéresis, con el campo externo aplicado paralelo y perpendicular al eje de los hilos, y las medidas de XRD para las muestras crecidas con diferentes pH. Los patrones de XRD muestran hasta cinco picos de difracción correspondientes a las reflexiones $(100)^{hcp}$ $(002)^{hcp}$ $(101)^{hcp}$ $(110)^{hcp}$ y $(200)^{fcc}$ (mirar la tabla 4.5). Para pH 6.0, el pico principal es $(101)^{hcp}$. Sin embargo, la intensidad de los otros picos incrementa rápidamente con el valor del pH. Mientras el pico primario es el $(200)^{fcc}$ para pH entre 6.1 y 6.4, la estructura cambia al pico $(110)^{hcp}$ para pH alrededor de 6.5. Finalmente, para valores de pH 6.7, aparece una competición entre dos texturas preferenciales como son $(002)^{hcp}$ y $(101)^{hcp}$.

Un resumen de la caracterización cristalográfica se presenta en la Tabla 4.5 y de los aspectos magnéticos más relevantes en la Tabla 4.6.

De la información extraída de las medidas de XRD y los ciclos de histéresis, los resultados más destacados podemos resumirlos en los siguientes puntos:

- a) En general, los ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente muestran una evolución asociada a la textura de los nanohilos. Su comportamiento magnético se debe interpretar considerando su estructura cristalina (tamaño de grano y textura).
- b) En la serie de muestras con pH entre 6.0 y 6.4, la textura preferente cambia de $(101)^{hcp}$ a $(100)^{hcp}$. La muestra con pH 6.5 presenta una textura preferente del tipo $(110)^{hcp}$, que vuelve ser $(101)^{hcp}$ al crecer los nanohilos con un pH más alto (6.7).

4.2. INFLUENCIA PARA ALTO PH (6-6.7) EN LOS NANOHILOS CO

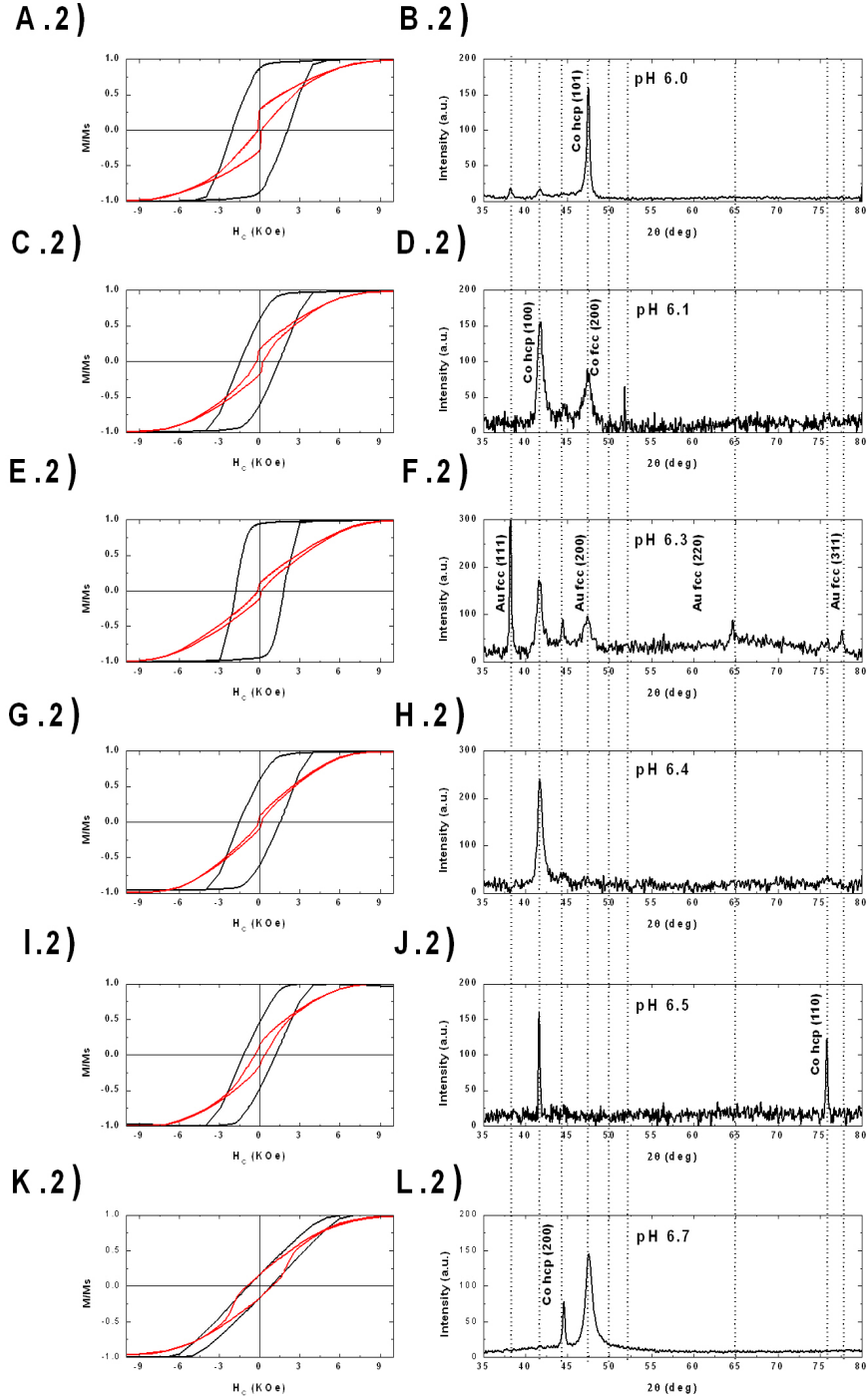


Fig. 4.9: Ciclo de histéresis longitudinal (\parallel) y perpendicular (\perp), los correspondientes patrones de XRD de los nanohilos de Cobalto depositados usando disoluciones con diferentes pH 6.0 (A.2-B.2), pH 6.1 (C.2-D.2), pH 6.3 (E.2-F.2), pH 6.4 (G.2-H.2), pH 6.5 (I.2-J.2) y pH 6.7 (K.2-L.2).

Coeficientes de textura, tamaños de granos y media del grano						
pH	XRD	(100) ^{hcp}	(002) ^{hcp}	(101) ^{hcp}	(110) ^{hcp}	(200) ^{fcc}
6.0	TC	0.35	—	1.64	—	—
	GS (nm)	39.0	—	45.7	—	—
	AG (nm)	6.9	—	37.5	—	—
6.1	TC	2.36	0.33	0.30	—	1
	GS (nm)	26.0	18.7	20.7	—	220
	AG (nm)	20.5	2.1	2.1	—	220
6.3	TC	1.72	—	0.27	—	—
	GS (nm)	28.6	—	17.0	—	—
	AG (nm)	24.6	—	2.4	—	—
6.4	TC	1.00	—	—	—	—
	GS (nm)	14	—	—	—	—
	AG (nm)	14	—	—	—	—
6.5	TC	0.59	—	—	1.41	—
	GS (nm)	46.4	—	—	46.1	—
	AG (nm)	13.7	—	—	32.5	—
6.7	TC	—	0.78	1.26	—	—
	GS (nm)	—	28.3	9.7	—	—
	AG (nm)	—	10.5	6.1	—	—

Tabla 4.5: Coeficientes de textura (TC), tamaños de grano (GS) y media del grano (AG) de las diferentes muestras en los planos de reflexión (100)^{hcp}, (101)^{hcp}, (110)^{hcp}, (110)^{hcp} y (200)^{fcc}. Las coeficientes de textura que son mayores que 1 representan texturas preferenciales de orientación.

Coercitividad y Remanencia					
pH	H _{cor} (Oe) ()	M _{rem} \M _{sat} ()	H _{cor} (Oe) (⊥)	M _{rem} \M _{sat} (⊥)	label
6.0	1950	0.85	100	0.32	A.2
6.1	1500	0.60	240	0.17	C.2
6.3	1790	0.94	150	0.10	E.2
6.4	1422	0.58	136	0.09	G.2
6.5	1200	0.47	378	0.14	I.2
6.7	960	0.15	969	0.15	K.2

Tabla 4.6: Parámetros experimentales extraído de los ciclos de histéresis de los nanohilo de Cobalto.

- c) Los ciclos de histéresis de la muestra A.2, con pH 6.0, confirman la existencia de una anisotropía magnética efectiva uniáxica bien definida y paralela al eje de los hilos. En este caso, la anisotropía de forma es reforzada por una contribución de la anisotropía magnetocristalina dada por la textura preferente $(101)^{hcp}$.
- d) Para las muestras con pH entre 6.1 y 6.4, se ha observado un crecimiento preferente de la fase $(100)^{hcp}$ y en todas ellas se confirma la existencia de una anisotropía magnética efectiva uniáxica bien definida y paralela al eje de los hilos. Sin embargo existen diferencias apreciables en sus respectivos ciclos de histéresis. Mientras las muestras C.2 (pH 6.1) y G.2 (pH 6.4) presentan similares ciclos de histéresis, los nanohilos E.2 (pH 6.3) son el sistema con mayor remanencia reducida longitudinal (94%) y consecuente con la anisotropía efectiva paralela al eje de los hilos más intensa. Podemos sugerir que la fase $(100)^{hcp}$ favorece que una mayor contribución de la anisotropía magnetocristalina se alinee con la anisotropía de forma. Por otro lado, la presencia de diferentes fases cristalinas (principalmente $(100)^{hcp}$ y $(200)^{fcc}$) en la muestra C.2 (pH 6.1), hace que la contribución de la anisotropía magnetocristalina longitudinal se reduzca y los ciclos de histéresis presenten una remanencia reducida longitudinal menor y del orden de un 60%. Para explicar el comportamiento magnético de la muestra G.2 (pH 6.4), debemos fijarnos en su pequeño tamaño de grano (la mitad que el tamaño medido para las muestras C.2 y E.2). Un análisis detallado del efecto del tamaño de grano sobre las propiedades magnéticas se presenta al final de este Capítulo. Para la muestra I.2 (pH 6.5) se observa que el pico preferente es $(110)^{hcp}$ junto con una reducción de la remanencia reducida longitudinal (47%). En esta configuración cristalina, y aunque el eje de fácil imanación sigue siendo el eje de los nanohilos, la contribución debida a la anisotropía magnetocristalina es menor.
- e) En la muestra K.2 (pH 6.7), y aun presentando una estructura cristalina con contribución de las fases $(101)^{hcp}$ y $(002)^{hcp}$, los ciclos de histéresis muestran que la anisotropía magnética efectiva no tiene una dirección preferente. Aunque ciclos de histéresis angulares (entre 0° y 90°) serían requeridos para intentar comprender mejor este comportamiento, hemos intentado explicarlo (al fin de este Capítulo) en base a la presencia de grano cristalinos muy pequeños (inferiores a 10 nm).

En las secciones anteriores se observó que la estructura cristalina predominante es hcp. Hemos confirmado que el eje-c cristalográfico tiende a orientarse en la dirección

perpendicular (89°) al eje de los hilos cuando se usaron electrolitos con bajo pH (3.0). Para pH altos (6.0), dicho eje cristalográfico gira gradualmente hasta 67° . Este comportamiento nos permite confirmar que la orientación del grano cristalino juega un importante rol en el comportamiento magnético. En esta sección hemos visto como en los valores de pH de entre 6–6.7 se da una variación tanto en texturas como en tamaños de grano que lo hacen gap de pH perfecto para trabajar los multilayers de cobalto. Lo siguiente que se determinará es el cambio de la estructura con el voltaje de electrodeposición y como esta afecta al comportamiento magnético.

4.3 Influencia de los policristales fcc-hcp en los nanohilos Co

En esta sección, se electrodeposita Nanohilos de Cobalto que presentan la fase hcp en combinación de una fcc. Las muestras están hechas con pH entre 6.1 y 6.3, y en modo potencioestático siendo su voltaje de electrodeposición de 1.5–2.0 V., por encima de lo usado en las anteriores muestras que son de 1.2-1.5 Voltios.

En la Figura 4.10 se muestran los espectros de rayos X y los ciclos de histéresis para muestras que presentan una única fase cristalina hcp o una mezcla de fases fcc-hcp. Con la intención de poder realizar una comparación adecuada, las muestras fueron crecidas usando el mismo pH y tienen la misma longitud (800 nm para A.3-C.3; $2\mu\text{m}$ para F.3-G.3; y $6\mu\text{m}$ para G.3-I.3). Un análisis comparativo de las estructuras hcp-fcc/hcp y de sus efectos en los ciclos de histéresis se muestran en las Tablas 4.7 y 4.8.

Después de considerar los datos experimentales XRD y los ciclos de campo magnéticos obtenidos, se puede concluir:

- a) En todo el rango de longitudes estudiado (nanohilos entre 800 nm y $5\mu\text{m}$), hemos observado la coexistencia de dos fases cristalinas diferentes del Cobalto y con diferentes orientaciones. Aunque la fase fcc se solapa con la fase hcp en 44.5° en las figuras B.3, E.3 y H.3, el pico fcc es claramente distinguible del pico hcp del patrón.
- b) De la Tabla 4.7 se concluye que para cada longitud, los coeficientes de textura y el tamaño de grano son similares. Para los nanohilos con 2 y $5\mu\text{m}$. de longitud, el crecimiento de la muestra es $(100)^{hcp}$ con coeficientes de textura mayor que 1, mientras que se orienta en $(002)^{hcp}$ para muestras más cortas ($0.8\mu\text{m}$).
- c) La anisotropía magnética efectiva en la muestra C.3 está determinada por las contribuciones de la anisotropía de forma, siendo el ratio longitud/diámetro igual

4.3. INFLUENCIA DE LOS POLICRISTALES FCC-HCP EN LOS NANOHILOS CO

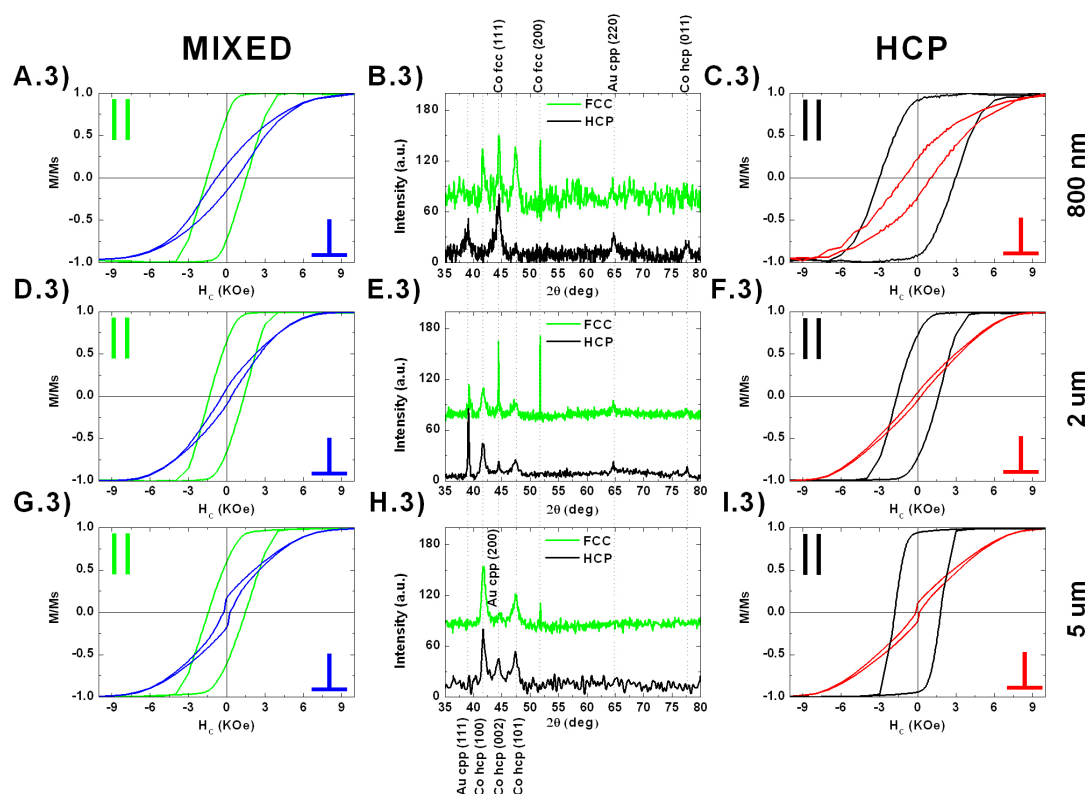


Fig. 4.10: Ciclos de histéresis y espectros de XRD de nanohilos de Co con estructura hcp y fcc-hcp. La leyenda en la parte superior muestra la estructura cristalina y a la derecha se muestran las longitudes de los nanohilos.

Coeficientes de textura, tamaños de granos y media del grano							
Estructura		$(100)^{hcp}$	$(002)^{hcp}$	$(101)^{hcp}$	$(111)^{fcc}$	$(200)^{fcc}$	
0.8	M TC	–	1.37	0.63	0.32	0.042	A.3
	I GS(nm)	–	23.8	11.4	26.8	210.0	
	X AG(nm)	–	16.3	3.6	4.4	175.0	
	H TC	–	1	–	–	–	C.3
	C GS(nm)	–	40	–	–	–	
	P AG(nm)	–	40	–	–	–	
2.0	M TC	2.04	0.72	0.24	0.46	1.53	D.3
	I GS(nm)	24.9	19.9	18.9	138.5	292.3	
	X AG(nm)	16.9	4.8	1.5	32.1	224.6	
	H TC	1.78	0.89	0.31	–	–	F.3
	C GS(nm)	23.8	26.8	25.2	–	–	
	P AG(nm)	14.2	8.0	2.7	–	–	
6.0	M TC	2.36	0.33	0.30	–	1	G.3
	I GS(nm)	26.0	18.7	20.7	–	178.5	
	X AG(nm)	20.5	2.1	2.1	–	178.5	
	H TC	2.06	0.69	0.23	–	–	I.3
	C GS(nm)	28.2	62.4	16.7	–	–	
	P AG(nm)	19.4	14.5	1.3	–	–	

Tabla 4.7: Coeficientes de textura (TC), tamaños de grano (GS) y media del grano (AG) de las diferentes muestras en los planos de reflexión $(100)^{hcp}$, $(101)^{hcp}$, $(110)^{hcp}$, $(111)^{fcc}$ y $(200)^{fcc}$. Las coeficientes de textura que son mayores que 1 representan texturas preferenciales de orientación.

Coercitividad y Remanencia					
Largo	Estructura	$H_{cor}(Oe)$ ()	$M_{rem} \backslash M_{sat}$ ()	$H_{cor}(Oe)$ (⊥)	$M_{rem} \backslash M_{sat}$ (⊥)
0.8	MIX	1540	0.73	775	0.16
	HCP	2970	0.92	1055	0.22
2.0	MIX	1350	0.65	362	0.10
	HCP	1635	0.75	245	0.04
5.0	MIX	1450	0.60	240	0.17
	HCP	1790	0.94	150	0.10

Tabla 4.8: Datos experimentales extraídos de la curva de histéresis de las muestras fcc-hcp para 800 nm, 2 μm . y 6 μm . de longitud.

a 800 nm/40 nm, y de la anisotropía cristalina (fase $(002)^{hcp}$) que refuerza la magnetización alineándola a lo largo del eje de los nanohilos. Aunque la anisotropía

4.3. INFLUENCIA DE LOS POLICRISTALES FCC-HCP EN LOS NANOHILOS CO

efectiva es también uniáxica y paralela al eje de los nanohilos en la muestra A.3, sus ciclos de histéresis presentan una coercitividad y remanencia reducida longitudinal más pequeñas, que hemos asociado a la coexistencia de las fases fcc-hcp y que reduce la contribución de la anisotropía magnetocristalina.

- d) Para longitudes intermedias (muestras D.3 y F.3), el crecimiento dominante es $(100)^{hcp}$. Por este motivo, el eje-c cristalográfico, y consecuentemente la anisotropía magnetocristalina, deja de estar orientada a lo largo del eje del hilo y pasa a competir con la anisotropía de forma. Este hecho se refleja en la disminución en la remanencia reducida longitudinal en estas muestras (65%-75%). Como era de esperar, la muestra con estructura hcp (F.3) presenta valores más altos en la remanencia reducida longitudinal (75%) que la muestra (D.3) donde tenemos la coexistencia de las fases fcc-hcp (65%).
- e) Para las mayores longitudes (muestras G.3 y I.3) y aunque la fase preferente corresponde también a $(100)^{hcp}$, el aumento del ratio longitud/diámetro (6000 nm/40 nm) origina una mayor contribución de la anisotropía de forma que compensa la desviación de la anisotropía magnetocristalina.
- f) Aunque estos cambios en el comportamiento magnético los hemos asociado a la reducción de la anisotropía magnetocristalina en aquellas muestras que presentan la fase de fcc, no nos podemos olvidar del papel que juega el tamaño de grano cristalino. Como se muestra en la 4.7, y se describe en detalle en el siguiente apartado, el tamaño de grano varía de desde 40.0 a 16.3 nm. y de 14.5 a 2.1 nm. en la textura $(002)^{hcp}$, para las muestras C.3-A.3 y I.3-G.3, respectivamente. De este hecho, podríamos inferir que el tamaño del grano de la estructura cristalina hcp es reducido por la coexistencia con la fase fcc y altera el comportamiento magnético.
- g) En resumen, la coexistencia de una fase fcc decrece la anisotropía longitudinal magnética del sistema en comparación con las muestras con estructura hcp.

Es posible, que los nanohilos consistan en una mezcla de policristales de fase fcc orientada paralelamente en la parte inferior del nanohilo la cual se crea durante los primeros segundos de la electrodeposición, seguido de una fase simple o policristalina de hcp orientada paralelamente al eje del hilo [62]. También se puede asumir la coexistencia de las

dos fases en una mezcla aleatoria, incluyendo maclas y distorsiones en cristal debido a la naturaleza policristalina.

4.4 Media del grano y textura

En las secciones anteriores se ha demostrado como la estructura cristalina depende del tamaño de grano y su comportamiento difieren notablemente de un tamaño del cristal a otro así como del número de granos. En otras palabras estos defectos como el contorno del tamaño de grano y las inhomogeneidades pueden actuar como centros de reversión los cuales pueden cambiar la configuración de los dominios en los nanohilos e.g de estructura de dominios antiparalelos a lo largo del nanohilo a dominios transversales a lo largo del hilo.

A través de esta sección se estudia el comportamiento del campo coercitivo y la remanencia reducida longitudinal en función del tamaño de grano cristalino. Para este estudio hemos utilizado algunas muestras descritas en las secciones anteriores (mirar Tablas 4.3, 4.1, 4.8 y 4.7). Para realizar un estudio completo se añaden las siguientes muestras cuyas longitudes varían entre 4 y 12 μm ., y sus ciclos de histéresis se pueden ver en la Figura 4.11.

La Tabla 4.9 se resumen el campo coercitivo y la remanencia reducida longitudinal en función del tamaño de grano de todas las muestras estudiadas. La última columna muestra la nomenclatura seguida en las secciones anteriores.

Se tiene por cada textura una gráfica con el tamaño de grano en el eje-x, Dicha gráfica tienen un comportamiento lineal tanto en coercitividad como en remanencia, salvo la textura $(100)^{hcp}$ que tiene un máximo y un mínimo local en 24 y 45 μm . Para cada gráfica sacaremos un comportamiento asintótico de tal manera que obtendremos un valor de coercitividad y remanencia reducida por cada textura, estos valores representan dichas magnitudes para cuando el grano tiende a cero (Tabla 4.10).

	Media del grano (nm)	$H_{cor}(Oe)$ ()	$M_{rem} \backslash M_{sat}$ ()	
$(100)^{hcp}$	14	1400	0.58	H-G.2
	20.5	1500	0.60	C-D.2
	24.4	1790	0.94	E-F.2
	29.6	1480	0.85	M-P.1
	36.0	700	0.15	A-B.3
	46.3	547	0.09	E-H.1
	50.0	577	0.09	C-D.3
	70.9	960	0.37	J-L.1
$(101)^{hcp}$	6.1	960	0.15	K-L.2
	21.3	1188	0.36	E-F.1
	23.2	1655	0.59	M-P.1
	37.5	2060	0.57	E-H.1
$(110)^{hcp}$	14.0	1422	0.58	I-J.2
	89.0	1500	0.45	E-F.3
	162.0	2240	0.89	C-D.1
	191.0	2110	0.76	B-D.1

Tabla 4.9: Media del grano extraidos de los datos de difracción. Se le añade tres muestras para poder completar el estudio.

	Coercitividad		Remanencia Reducida		
	Pendiente ($Oenm^{-1}$)	Ordenada (Oe)	Pendiente (nm^{-1})	Ordenada	label
$(100)^{hcp}$	31	90	0.003	0.08	A
$(101)^{hcp}$	36	680	0.013	0.12	B
$(110)^{hcp}$	48	1300	0.016	0.47	C

Tabla 4.10: Esta función tiene un comportamiento asintótico que pasa por los puntos de la tabla. Las pendientes y la ordenadas son calculadas por regresión lineal.

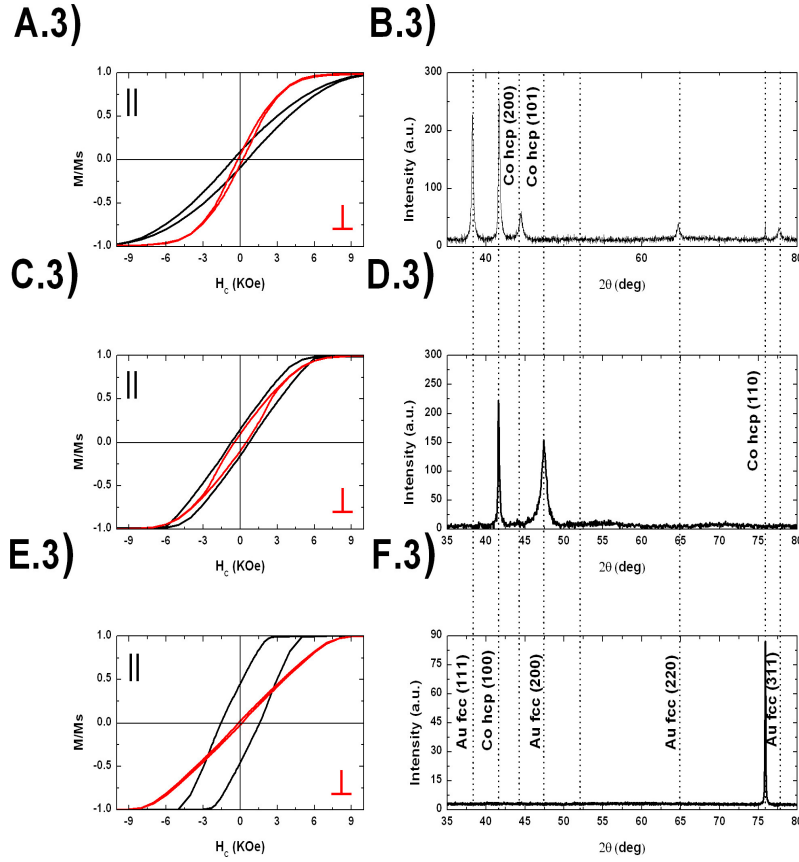


Fig. 4.11: Ciclo de histéresis longitudinal (\parallel) y perpendicular (\perp), los correspondientes patrones de XRD de los nanohilos de Cobalto depositados usando disoluciones con diferentes pH 6.0 y 4 μm . (A.3-B.3), pH 6.0 y 5 μm . (C.3-D.3), pH 2 y 12 μm (E.2-F.2).

En resumen se puede concluir que:

- Los datos de la Figura 4.12 A presentan un comportamiento oscilatorio para la textura $(100)^{hcp}$. La curva tiene un valor máximo de coercitividad y remanencia reducida para 25 nm y un valor mínimo para unos 45 nm. Los valores asintóticos indican la mayor susceptibilidad pero muy baja coercitividad.
- Para la textura $(101)^{hcp}$ (gráfica B de la Figura 4.12), la coercitividad y la remanencia reducida se incrementa linealmente con el tamaño del grano y no hemos observado ninguna transición en todo el rango de tamaño de grano investigado. Los valores asintóticos indican que tiene la menor susceptibilidad de todas.
- Para la textura $(110)^{hcp}$ (gráfica C de la Figura 4.12), la coercitividad y la rema-

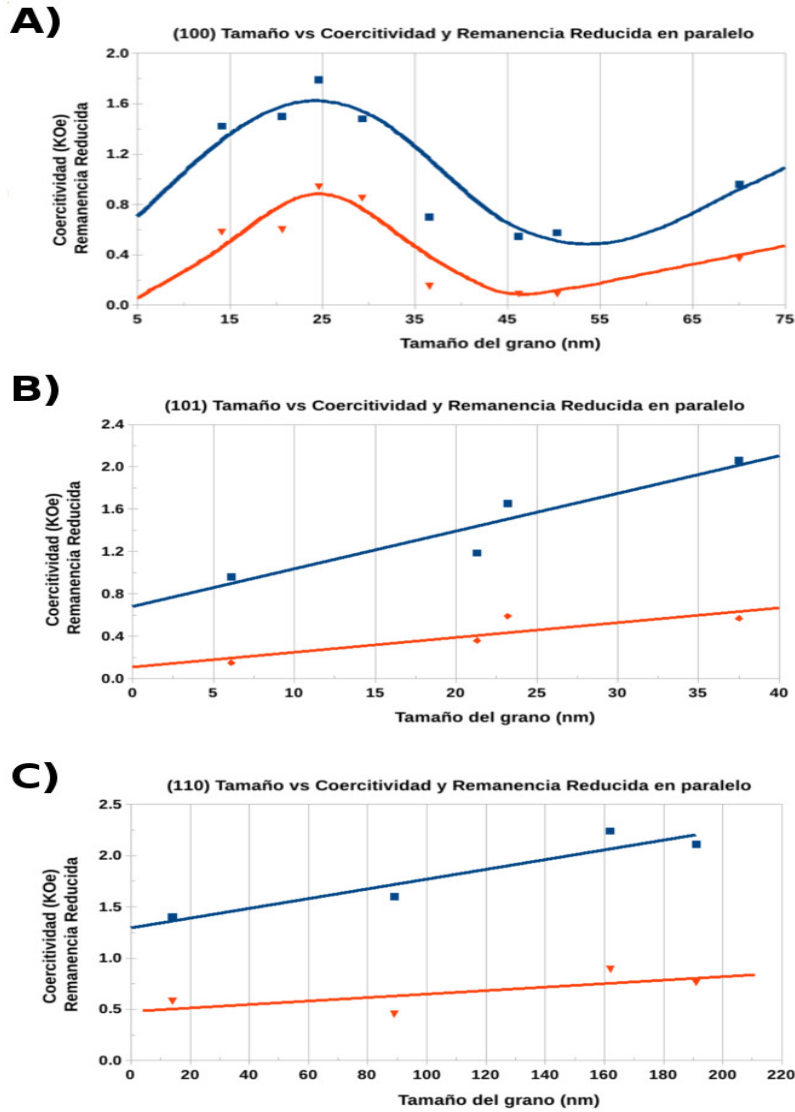


Fig. 4.12: La Figura muestra la variación paralela de la coercitividad y la remanencia reducida con el tamaño de grano, la textura $(100)^{hcp}$, $(101)^{hcp}$ y $(110)^{hcp}$ se muestran en A), B) y C), respectivamente. A partir del comportamiento asintótico se sacan los datos de coercitividad y remanencia reducida cuando el grano tiende a cero (Tabla 4.10).

nencia reducida se incrementa linealmente con el tamaño del grano y no hemos observado ninguna transición en todo el rango de tamaño de grano investigado. Los valores asintótico indican que tiene la mayor coercitividad y de remanencia reducida de todas.

De aquí se estima cualitativamente que la mezcla de $(101)^{hcp}$ y $(100)^{hcp}$ puede generar el nanohilo de Cobalto con alta coercitividad y remanencia reducida ya que la textura $(100)^{hcp}$ le aporta la pendiente, es decir la susceptibilidad, y la textura $(101)^{hcp}$ le aporta su alta coercitividad y remanencia. Se estima por análisis cualitativo que un tamaño de grano de 65 nm para ambas texturas podría satisfacer ambas texturas.

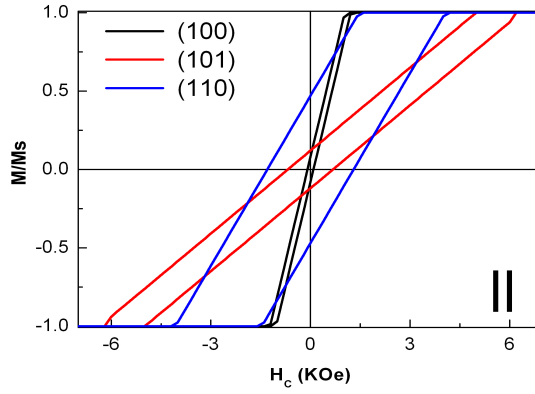


Fig. 4.13: Ciclo de histéresis ideal cuando la media del grano tiende a cero. Los datos de coercitividad y remanencia son de la Tabla 4.10.

4.5 Conclusiones

Los resultados mostrados en este Capítulo confirman que tanto la dirección del eje de la celda hcp como el tamaño de grano juegan un importante rol en el proceso de magnetización.

El control del pH en la electrodeposición de nanohilos de Cobalto evita o favorece la formación de determinadas fases de Cobalto. Muestras crecidas en pH bajo exhiben un óptimo comportamiento en la anisotropía y coercitividad longitudinal como consecuencia de la textura.

Para pH medio, hay una mezcla fases hcp que muestran texturas a lo largo de diferentes direcciones. La mezcla de texturas origina que la anisotropía efectiva no este tan bien definida a lo largo del eje de los nanohilos. Por el contrario para pH bajos y altos su eje fácil se encuentra bien definido a lo largo del hilo para todo el rango de longitudes, siendo un factor determinante el ángulo que forma la celda hcp con el eje del hilo.

Para valores extremos de pH (entre 6.0 y 7.0), las muestras ofrecen un amplio rango de texturas las cuales muestran diferentes comportamientos magnéticos. En este aspecto destaca la amplia gama de estructuras obtenidas en dicho rango de pH. Se concluye que la remanencia y la coercitividad bajan significativamente cuando se da una mezcla de fases hcp y fcc.

Finalmente, se obtuvo curvas para cada textura cristalina en función de la media del grano. Su comportamiento asintótico determina una coercitividad longitudinal y remanencia cuando el tamaño del grano se aproxima a cero, con esto se obtuvo el comportamiento ideal para un array de nanohilos para una cierta textura.

El tamaño de grano en la textura $(100)^{hcp}$ tiene un gran impacto en la coercitividad y la remanencia paralela, ya que los ciclos medidos experimentales tienen una susceptibilidad mucho menor que el ideal. Dicho comportamiento es cúbico siendo para las otras dos estructuras lineal con el tamaño de grano. Presentando la mayor susceptibilidad la textura $(100)^{hcp}$.

Capítulo 5: Nuevas nanoestructuras: Procesos de Impresión y Anodización

En este Capítulo se describen los procesos para la obtención de nanoestructuras con simetría controlada mediante la combinación de dos procesos: la impresión mecánica o imprint de un patrón particular sobre una superficie de aluminio y la posterior anodización electroquímica que genera el crecimiento de poros a partir de las puntos de nucleación generados por el imprint.

En el procedimiento de doble anodización, las celdas de alúmina están limitadas a una celda hexagonal en patrón triangular. Sin embargo, la simetría de las celdas puede controlarse cambiando el patrón de inicio (punto de nucleación del poro). Los métodos de controlar ese punto de nucleación se basan en métodos de imprint y son muchos los trabajos publicados con la elaboración de celdas cuadradas y triangulares.

Esto es posible ya que el aluminio tiene suficiente plasticidad como para permitir su deformación superficial mediante la aplicación de tensiones mecánicas. Por lo tanto, la deformación mecánica local permitirá la obtención del punto inicio del poro de modo controlado. En el proceso posterior de anodización, las fuerzas eléctricas de anodización se focalizan en esas regiones con puntos para el crecimiento auto-organizado de los poros. De este modo, si el ajuste del voltaje de anodización es el adecuado por ejemplo a una celda patrón cuadrada se podrá obtener una matriz de nanoporos con celda cuadrada.

El proceso de impresión normalmente se lleva a cabo bajo una presión de $500 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ para poder deformar el aluminio y generar el patrón deseado. La forma de dicha deformación en la superficie depende de la forma del molde y de la presión aplicada. Por ejemplo, aplicando una alta-presión durante el estampado se puede obtener líneas más nítidas, mientras que a baja presión ésta puede no ser suficiente para modificar la superficie del aluminio. De hecho, un pre-patrón de nanoporos con profundidad de 20 nm es suficiente para guiar la posición del poro formado por la subsiguiente anodización.

Hay dos grupos de muestras que consideraremos en este trabajo, el primer grupo se realizó antes del nuevo diseño del Capítulo 2. En ella, la temperatura durante la anodización fue inestable y la densidad de corriente alcanzó un valor alto (sección 5.3). En el segundo grupo, el nuevo diseño permite un mejor control de la corriente y de la temperatura (sección 5.5).

Si bien, el proceso de impresión o imprint no es estrictamente un nuevo método, nuevas ideas y conceptos que sobre él aquí se describen y desarrollan permiten el diseño de una amplia variedad de muestras nanoestructuradas. La principal característica es su aplicación práctica inmediata junto a la notable calidad y repetitividad de las muestras obtenidas.

5.1 Obtención del sello original

La litografía basada en impresión o imprint sobre sustratos metálicos como aluminio requiere la aplicación de una presión 50 o 2000 veces más intensa que en el procesamiento equivalente superficies de polímero [37]. Normalmente, estos sellos se fabrican a partir de compuestos mecánicamente muy duros como SiC o Si_3N_4 mediante técnicas de litografía de haces de electrones. Esta fabricación de sellos duros es costosa y tiene ciertas limitaciones en cuanto a estabilidad o tamaño. Por otra parte, la tensión mecánica daña el sello después de muchos usos.

En este Capítulo se presenta una alternativa para resolver ese problema basada en la utilización de discos ópticos como el CD, DVD y el BR de fácil acceso y reducido precio. Por medio de estos sellos se puede fabricar nanoestructuras con un alto ordenamiento espacial en combinación con el equipo de anodización propuesto en un Capítulo anterior.

La nanoidentación del aluminio se realizó aplicando una presión de $250\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ usando una prensa hidráulica de uso común en todo taller auxiliar de laboratorio. Esto es posible ya que los sellos tienen la suficiente fuerza mecánica para la nanoidentación de aluminio.

La capa de aluminio que cubre el disco óptico de datos como en el Compact Discs (CD), Digital Video Discs (DVD) y Blue-Ray (BR) será utilizada como master flexibles de impresión. Las dimensiones típicas de estos discos fueron descritas en la sección [Moldes Originales](#). Estos discos ópticos de almacenamiento consisten en un disco de polímero (policarbonato) cuya superficie está recorrida por una espiral.

Los discos están constituidos por una base de policarbonato con un determinado patrón que se complementa con una capa superior recubierta en su parte inferior por una capa reflectiva preparada por sputtering. Ambas secciones pueden ser separadas y cortadas en piezas pequeñas, como se muestra en la Figura 5.1. El patrón de la línea se usará como sello en los experimentos. Se hace notar que la parte de policarbonato como la otra con el sputtering de metal deben lavarse con metanol para eliminar cualquier impureza y en particular los pigmentos (parte violeta de la Figura 5.1).

En el caso de CD se tiene un molde CD-ST de policarbonato es mucho más ancho que la parte CD-ML (menos de 0.1 mm). El CD-ML es frágil, difícil de manejar y se enrolla sobre sí mismo con facilidad, por lo que necesita un reforzamiento del sello. Esto se resolvió usando un CD-ST como base para reforzar el CD-ML. Para ello se pega con cinta aislante en su parte inferior y dicha cinta ayuda a sacarla sin daño del sello [63].

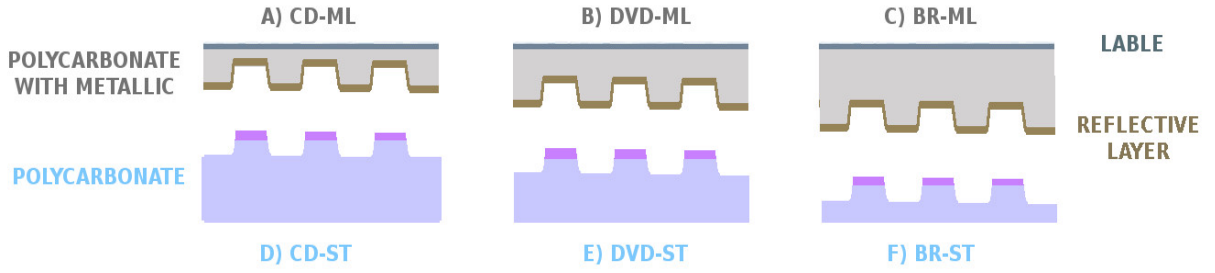


Fig. 5.1: Esquema de los discos ópticos (A) CD, (B) DVD y (C) BR. Se muestra las capas de policarbonato para cada tipo de disco óptico y su respectiva nomenclatura. La nomenclatura CD-ML, CD-ST, DVD-ML, DVD-ST, BR-ML, BR-ST se explica en la sección 2.2.

El proceso de imprint CD-ML es usado del mismo modo con un DVD-ML el cual se ha dado la vuelta, esto asegura que el patrón CD-ML sea transferido a la hoja de aluminio ya que la resistencia del sello del DVD-ML es mayor que la del CD-ML. En contraste, el BR-ML es un sello más débil por lo que no es posible realizar un imprint para transferirlo al aluminio. Para ello, se necesita que el patrón sea más duro y resistente lo cual es posible alcanzar mediante algún tipo de reacción química.

5.2 Transferencia de los patrones al Aluminio (Imprint)

En el mercado hay diferentes opciones, en este trabajo se ha usado BR comercial marca Intenso, MediaRange, TDK y Verbatim. El CD y DVD comercial que se usó como sello son marca TDK. Es importante elegir un disco óptico que no tenga etiqueta con máscara o serigrafía para que ésta no se transfiera al aluminio.

La hoja de aluminio debe limpiarse con metanol y a continuación es electropulida antes de la impresión. Las condiciones normales usadas para el proceso de imprint son mostradas en la Tabla 5.1 para las diferentes configuraciones evitando la deformación del sello (Figura 5.2).

Hay hojas de aluminio con diferentes dimensiones y esto es importante para el proceso de imprint. Las hojas de aluminio usadas son de 20 y 12 mm de diámetro, y el grosor de la hoja de aluminio es de 0.5 mm. Estos dos tipos de membranas tienen sus propios límites de presión ya que la superficie cambia.

Las rugosidades o el pandeo que en ocasiones presenta la hoja de aluminio se pueden reparar mediante un pre-prensado. La presión de este proceso es de alrededor de $50kg \cdot$

5.2. TRANSFERENCIA DE LOS PATRONES AL ALUMINIO (IMPRINT)

cm^{-2} suficiente para obtener una superficie plana para que posteriormente sea electropulida. En este caso, el siguiente proceso de imprint debe hacerse a una presión más alta que las mostradas en la Tabla 5.1.

La Figura 5.1 muestra el esquema de las diferentes configuraciones, donde el sello naranja es un sustrato y su objetivo es proporcionar una superficie plana para la impresión. El sello rojo es el molde que se transfiere a la hoja de aluminio (disco gris).

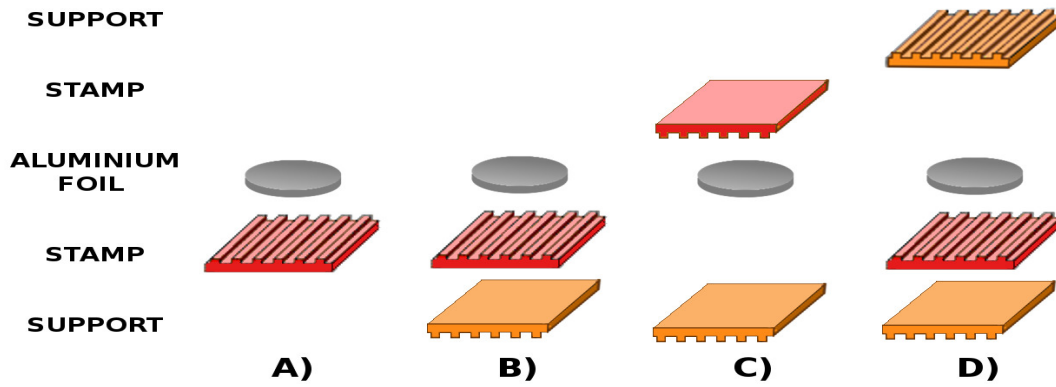


Fig. 5.2: Esquema de las diferentes configuraciones para un soporte CD-ST o DVD-ST. La configuración (A) tiene un límite de presión bajo, esto significa que la deformación de los sellos como la del aluminio puede ocurrir por encima de ese límite. La configuración (B) tiene un límite de $50 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$, (C) y (D) puede llegar hasta unos $150 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Condiciones de Imprint				
	A	B	C	D
CD-ML	≤ 10	≤ 50 y CD-ST	≤ 50 y CD-ST	≤ 100 y CD-ST
CD-ST	≤ 100	≤ 100 y CD-ST	≤ 100 y CD-ST	≤ 150 y CD-ST
DVD-ML	≤ 100	≤ 100 y CD-ST	≤ 150 y CD-ST	≤ 200 y CD-ST
DVD-ST	≤ 100	≤ 100 y CD-ST	≤ 150 y CD-ST	≤ 200 y CD-ST
BR-ML	≤ 100	≤ 100 y CD-ST	≤ 100 y CD-ST	≤ 200 y CD-ST

Tabla 5.1: Condiciones de presión y sustratos usados en el proceso de imprint. Hay algunas combinaciones que no se han usado por lo tanto se desconoce. Las unidades de la presión es $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

La Figura 5.2 muestra las configuraciones y la Tabla 5.1 nos da la presión ejercida para realizar las impresiones de los distintos sellos en el aluminio. Para el CD-ML se usa un soporte para reforzar el sello si se realiza en la configuración A descrita y por la Tabla 5.1, se debe realizar una presión de $10 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Otro ejemplo es el DVD-ST que si se pone

un soporte hay que relizar más presión que si se pusiera solo (comparar configuración A-B-C-D).

Las configuraciones típicas usadas en este trabajo se muestran en la 5.3, los valores de la presión usados se encuentra en la tabla antes descrita.

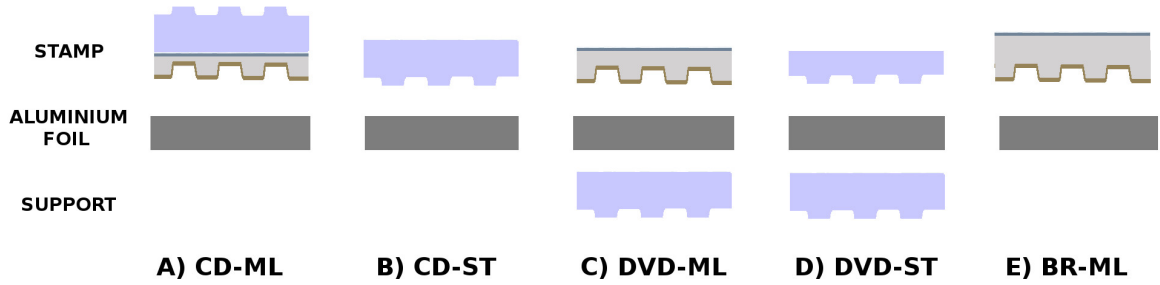


Fig. 5.3: El esquema de los diferentes métodos de imprint, la Figura (A-B), (C-D) y (E) corresponden al imprint de los sellos de CD, DVD y BR-ML, respectivamente.

5.2.1 Superposición de impresiones sucesivas

Por medio de superposición de sucesivas impresiones se pueden obtener patrones complejos de 2D a partir de sellos con un patrón 1-D [64, 65]. Esta superposición permite fabricar cuadrados, rectángulos, rombos o incluso triángulos. Estas distintas combinaciones se muestran esquemáticamente en la Figura 5.4.

En resumen, se puede obtener:

- Una matriz cuadrada usando un sellos de CD (ST o ML), DVD (ST o ML) y BR-ML con rotaciones de 90° entre el primer y el segundo imprint.
- Una matriz rectangular usando la combinación de los pares de moldes de CD y DVD, DVD y BR o incluso el molde negativo y el positivo como el CD-ST/CD-ML, ya que la distancia entre las crestas de los moldes negativos son las distancias entre los valles de los positivos y estas son diferentes en uno y en otro (ver tabla [Moldes](#)).
- Una matriz triangular se puede obtener mediante dos impresiones sucesivas a 60° lo cual es difícil conseguir. De lo contrario la impresión genera un patrón de diamantes.

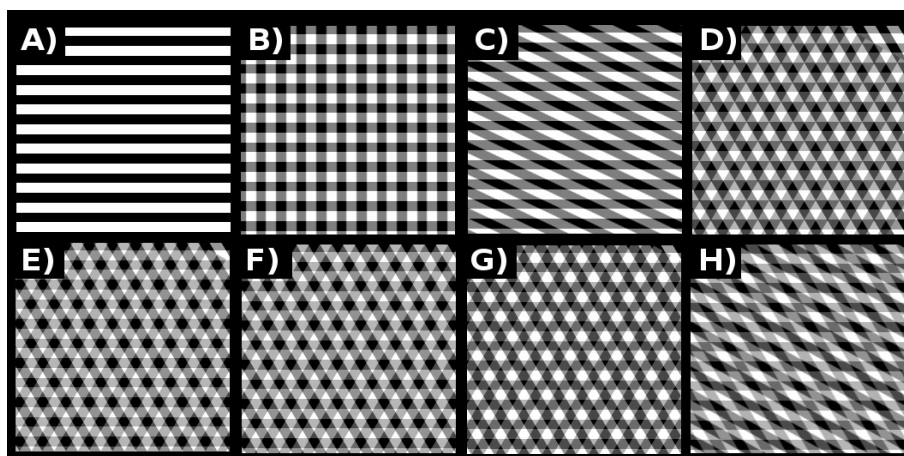


Fig. 5.4: Esquema de líneas mostrada en (A), la superposición del patrón de línea genera un patrón ideal cuadrado (B) o romboide (C) mediante imprints sucesivos a diferentes ángulos. Un tercer imprint permite obtener patrones en red triangular, el ángulo entre imprints en este caso es de 60° . En la Figura (D), el tercer imprint no está alineado de manera adecuada. En las figuras (F), (G) y (H) los imprints se han realizado con dos diferentes sellos, mostrando un rectángulo, un romboedro y otras estructuras más complejas, respectivamente.

La Figura 5.5 muestra las imágenes de los patrones conseguidos en el aluminio después del imprint. El pie de Figura indica los detalles geométricos de cada uno de los patrones. En ellos, la parte brillante corresponde a la parte más alta que las partes oscuras las cuales son zonas más profundas. Por el contrario, si se usa la parte negativa del sello, el sello positivo cambia el rol del área oscura y brillante, entonces la parte oscura sería la más alta y la brillante sería la más profunda.

Sin embargo debe considerarse diferentes problemas y ventajas correlacionadas con el proceso de anodización:

- a) La presión del proceso. Puede ser idéntica o no en el curso de las dos pasos de nanoindentación, las diferentes presiones dan lugar a impresiones asimétricas debido a que unas líneas son algo más profundas con respecto a las que se hagan en impresiones sucesivas. Esta diferencia en la forma geométrica tiene un efecto en el proceso de anodización, quizás una línea más profunda es más dominante en el proceso de crecimiento que las líneas impresas en otras direcciones.
- b) La combinación de diferentes sellos posibilita la obtención de geometrías poco comunes.
- c) El ángulo entre los procesos de impresión. Esto permite obtener estructuras

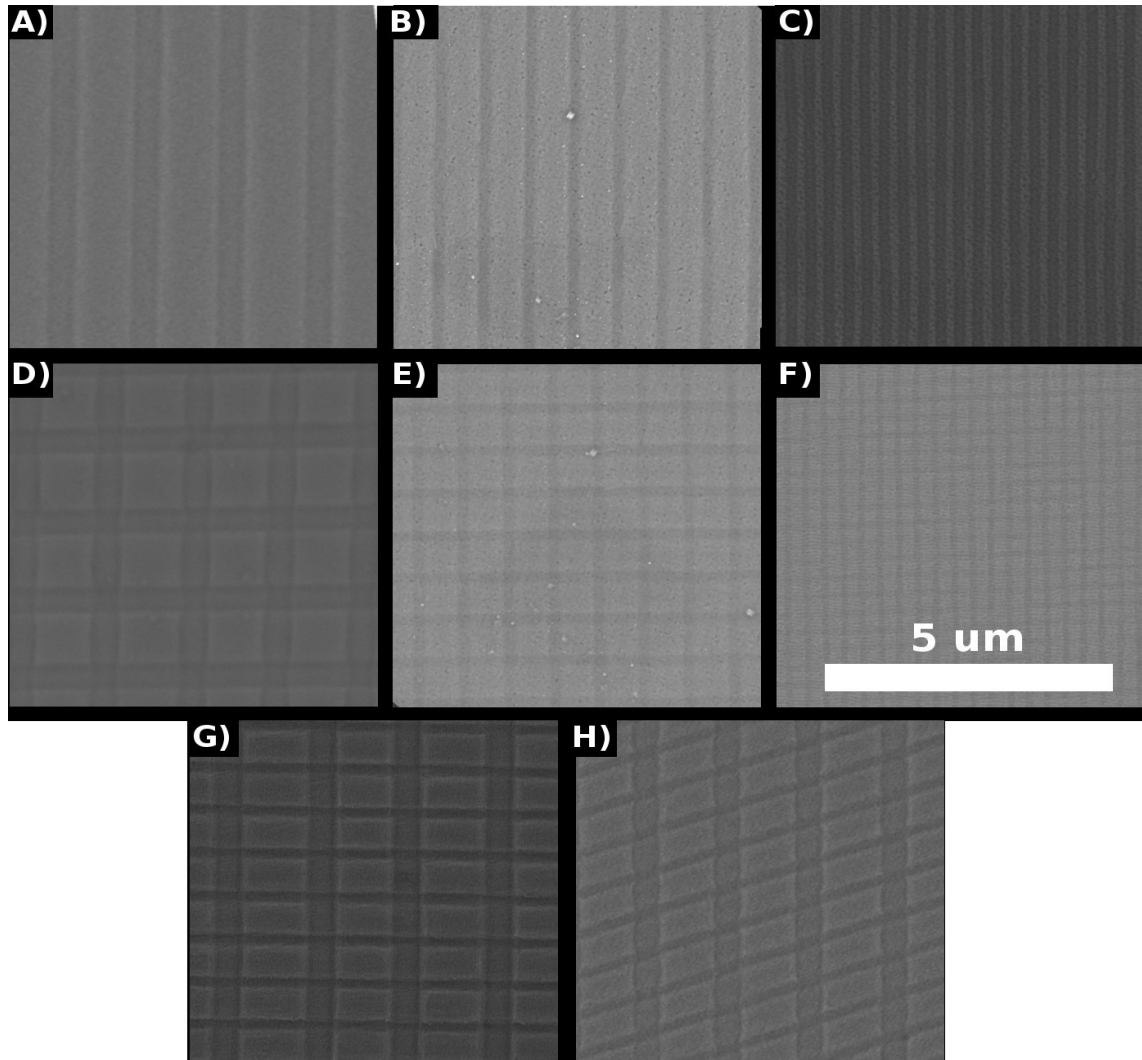


Fig. 5.5: Imágenes de patrones de líneas y cuadrados/rombos en el aluminio después del imprint. Líneas y cuadrados en (A) y (D) son de CD-ML; en (B) y (E) son de DVD-ML; y en (C) y (F) son del BR-ML. (G) y (H) son rectángulos y rombos preparados por una doble impresión sucesivas a 90° y 60° respectivamente. La separación entre líneas vecinas es 1600, 740 y 320 nm para (A), (B) y (C), respectivamente. La separación lateral y longitudinal entre los cuadrados vecinos y los rectángulos es de 1600, 740 y 320 nm para (D), (E) y (F), respectivamente. La distancia lateral en (G) es 740 nm, y la distancia longitudinal en (H) es 320 nm. La nanotira y el lado del cuadrado son 1000 nm, 420 nm y 190 nm para (A-D), (B-E) y (C-F), respectivamente. El rectángulo es 420 nm por 190 nm (G) y el rombo es 420 nm por 145 nm (H). La muestra (B) ha sido anodizada en diferentes voltajes en ácido fosfórico. Ver [tabla Moldes para mayor información](#) para mayor información.

cuadradas o romboédricas mediante el cambio del ángulo de la primera impresión realizada.

- d) El proceso de anodización. Se puede hacer agujeros en las estructuras que son pre-paternadas mediante el proceso de anodización de modo que la expansión de volumen hace que la estructura difiera en las propias dimensiones originales del patrón.
- e) Combinación con la modulación y los poros ramificados. Esta posibilidad da lugar a cuestiones más allá de los objetivos de esta tesis. No obstante, se muestran algunos resultados y se ofrecen datos de valor para futuros trabajos orientados en esta dirección.
- f) En resumen, el ángulo relativo entre dos impresiones, la diferencia de presión y la elección de condiciones de anodización puede hacer mucho más atractivo este método.

A continuación se indica la nomenclatura que se utiliza posteriormente en la designación de los procesos de imprint:

- a) Un Imprint: Sello [CD/DVD/BR] - policarbonato [ST/ML] - presión [en $250 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$]
- b) Dos imprints consecutivos: Primer sello [CD/DVD/BR] - policarbonato [ST/ML] - presión [en $250 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$] - ángulo - segundo sello [CD/DVD/BR] - policarbonato [ST/ML] - presión [en $250 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$].
- c) Lo mismo para N impresiones sucesivas, entre cada impresión hay un ángulo, dicho numero va entre medias de la impresiones: 1° impresión - ángulo entre 1° y 2° impresión - 2° impresión - etc.
- d) Para la anodización sería: Ácido [Fosfórico/Malónico/Oxálico/Sulfúrico] - concentración [en sus unidades] - voltaje [en V] - temperatura [en C] - time [en s].

Por ejemplo, la nomenclatura DVD-ML-100-60-CD-ST-50 significa dos procesos de imprint; el primero es un imprint de DVD-ML bajo $100 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ y el segundo un imprint con la rotación del ángulo 60° , el master CD-ST se presiona a $50 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Otro ejemplo, DVD-ML-50-90-DVD-ML-50 representa un imprint cuadrado DVD-ML bajo $50 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

En el proceso de anodización, la nomenclatura es similar con las condiciones junto a sus unidades. Por ejemplo, Phos-0.1M-195V-1°-20h indica un proceso de anodización en fosfórico con 195 Voltios, temperatura 1° y 20 horas de anodización. La combinación de las dos últimas descripciones, se denominará como DVD-ML-50-90-DVD-ML-50-Phos-0.1M-195V-1°-20h.

5.2.2 Proceso de Imprint

A continuación se presenta en la Figura 5.6 una serie de imágenes para que pueden explicar el proceso en mayor detalle pudiéndose observar la obtención de elementos complejos a partir de elementos muy sencillos.

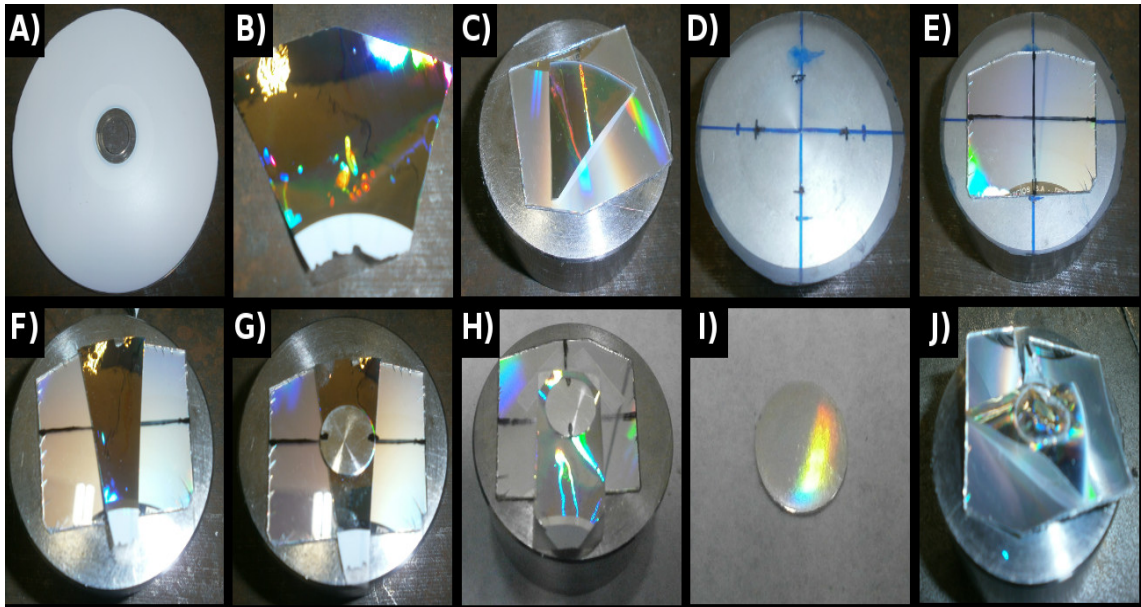


Fig. 5.6: Proceso de imprint de CD-ML (A) el sello sin etiqueta TDK-CD, con el borde cortado (B) para permitir un impresión más homogénea; la cinta aislante evita que se rompa o se enrolle sobre sí mismo, se muestra el sello de CD-ML y el sustrato. (D)-(F)-(G)-(H) alineación en el proceso, para un solo paso de impresión no es necesario una alineación con la marca, en caso de hacer más de una impresión si es necesario alinear las líneas del patrón con la marca. La difracción del patrón es observable en la superficie (I). En (J) la muestra tiene un exceso de presión, durante el contacto con el aluminio se deforma deteriorando el sello o el aluminio.

El patrón limpio se puso sobre el setup de estampado. En el proceso de impresión de un solo paso no se necesita marca. Sin embargo, en el proceso de dos o más impresiones se necesita una marca de referencia en el aluminio para las posteriores impresiones. Esta marca sirve para estimar el ángulo con respecto al primer imprint. La Figura 5.6 muestra

los dos procesos de imprint, entre los cuales, la muestra es limpiada con metanol para eliminar cualquier impureza y en particular los pigmentos. El sello es lavado con el mismo proceso, particularmente el CD-ML se limpia cuidadosamente debido a la debilidad del sello. El setup está dispuesto según la configuración (B) (ver la Figura 5.6).

5.3 Patrón de aluminio anodizado

Con objeto de proceder a la anodización del patrón de aluminio, el tipo de electrolito así como el potencial o la corriente de anodización deben ser seleccionados apropiadamente para obtener un orden en el crecimiento de la membrana. El valor del voltaje determina o está relacionado con la distancia interporo y el diámetro de poro (ver la sección [Condiciones de Anodización](#)). Las condiciones de anodización son determinantes para la estructura final de la membrana. En nuestro caso, se aplicó un voltaje de 195 o de 165 voltios con un electrolito de ácido fosfórico para favorecer una expansión del aluminio y así realzar el patrón.

Numerosos trabajos previos muestran que todos los poros en la configuración hexagonal tienden a tener igual diámetro. Sin embargo, en configuración de cuadrado o triángulo, el campo eléctrico afecta a la zona alrededor de las cavidades nanoindentadas y la superposición de superficies entre dos vecinos evita un crecimiento de los poros al azar, random. En contraste, fuera de las zonas superpuestas se inicia el poro de manera irregular. Esto se debe a que el campo eléctrico genera la nucleación inicial de poros en aquellos sitios fuera de las zonas nanoindentadas. Por el contrario, el campo eléctrico es más débil que en las zonas indentadas. Esto provoca la supresión de la disolución del aluminio o/y de la deformación del plástico durante la anodización según los modelos discutidos.

En los trabajos publicados [66–68] y para los patrones cuadrados, por ejemplo, indican que el campo eléctrico es menor entre poros y fuera de las zonas de influencia de los mismos. Esto se debe a que la distancia del punto donde se junta las cuatro celdas (vértice del cuadrado) es mayor que el radio que inscribe el círculo de la celda y su radio de influencia (campo eléctrico).

Además, la tensión mecánica no es suficiente para hacer dos impresiones sucesivas, supuestamente equivalentes, ya que la superficie más alta decrece con cada imprint sucesivo, la tensión mecánica aplicada sobre la muestra cambia con cada impresión. Estos asuntos se discutirán en la sección 5.4.

En la sección [Imprint y Anodización](#) se mostró los resultados de diferentes trabajos sobre la combinación de impresiones y proceso anodización, en estos experimentos se usó un setup igual al descrito en la sección [subsec:ch01-set](#). Cuando se use este tipo de setup junto con muestras con imprint se le denominará primera aproximación. En la segunda aproximación se usará el setup diseñado del [Capítulo 3](#), donde las muestras se realizaron mediante el nuevo equipo descrito en el que la temperatura y el voltage-corriente están controlados bajo un ciclo cerrado.

5.4 Condiciones de Anodización: Primera Aproximación

Se sabe que es posible aplicar 195 Voltios en una disolución muy diluida de ácido fosfórico sin que afecte a la distancia del patrón de la superficie de aluminio. Si el electrolito es muy diluido, éste aumenta su resistividad en más resistivo y el modo galvanostático puede permutar con el modo potencioestático. De aquí que es posible fabricar membranas ordenadas no solo con potencial constante sino que también con densidad de corriente constante.

El proceso denominado de primera aproximación es realizado con un equipo de anodización común. Durante la anodización la temperatura puede elevarse hasta que romper o quemar la muestra, dado que dicho sistema no puede evitar que la temperatura se eleve. De aquí que la anodización puede llevarse a cabo hasta un máximo de dos hora. Por esta razón, la anodización fue llevada a cabo bajo voltaje constante de 195 V o 160 V en 0.03 M H_3PO_4 y 0.1 M H_3PO_4 a 5° durante dos horas, respectivamente.

5.4.1 Redes de Nanotiras y Nanocuaadrados a partir de impresión sobre CD-ML y anodización con electrolito de ácido fosfórico

La anodización fue realizada bajo voltaje constante de 195 V en un baño electrolítico de 0.03 M H_3PO_4 a 5°. Los nanoporos son formados por anodización de las muestras de aluminio patronadas después del proceso de impresión, siendo el periodo del CD-ML patrón es 1600 nm. Las imágenes de SEM de alúmina en la Figura 3.7 muestran las líneas y cuadrados de alúmina, figuras (A-C) y (D-F), respectivamente.

El patrón de la línea se subdivide en dos partes, la parte primera es una región de poros random con el tamaño aproximado de la zona llana del CD que es aproximadamente de 800 um. La segunda parte está formada por otras dos partes de 400 um, donde los poros

alineados se encuentran a lo largo de la esquina interior de los valles (ver (A) en la Figura 5.7).

El patrón cuadrado reduce la nucleación random de los poros en el proceso de anodizado, los dot cuadrados se obtienen en dos impresiones sucesivas. En cada impresión se generan líneas que sirven como puntos de nucleación y por eso los nuevos poros nuclean en los lados del cuadrado. La superficie del cuadrado es de unos $500 \text{ } \mu\text{m}^{-2}$ (ver (D) en la Figura 5.7), esta área es lo suficientemente pequeña como para evitar un crecimiento aleatorio en comparación con el land del patrón lineal (ver la Figura (A-D)).

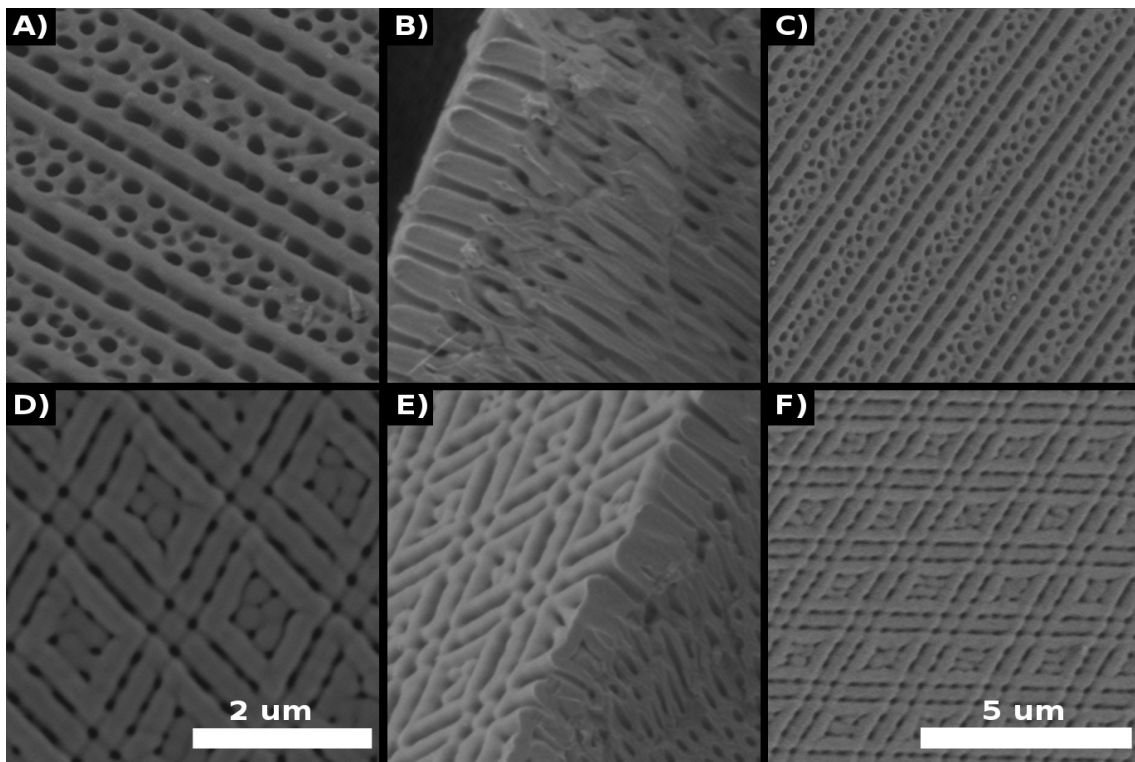


Fig. 5.7: Líneas y cuadrados de CD-ML. Las imágenes de SEM (A), (B) y (C) muestran las líneas, la (A) y (C) son en superficie y la (B) en sección transversal. Las imágenes de SEM (D) y (F) muestran la superficie patrón del cuadrado y (E) es la sección transversal. La escala en (A), (B), (D) y (E) es la misma, las figuras (C) y (F) corresponden a las imágenes tomadas más alejadas de (B) y (E), respectivamente. La separación lateral de las líneas es de 1600 nm tanto para el cuadrado como la línea, la anchura del land es 1000 nm y la del valle de 600 nm.

Se observa que el proceso anodización usa las líneas del patrón como puntos de nucleación del poro, tanto en el patrón de la línea como en el del cuadrado-rombo. En las zonas alejadas de las líneas del patrón el crecimiento del poro es aleatorio como se puede observar dentro del cuadrado o la zona del land entre las líneas del patrón. La Figura

5.8 muestra un esquema de las dimensiones de las zonas en las que se subdivide el land después de la anodización. Se genera una doble línea de poros, más o menos alineadas, y otra donde los poros crecen aleatoriamente de anchura 1000 nm.

Se observa que los poros desordenados formados sobre track respetan la líneas del patrón, de hecho cuando el espacio entre líneas es superior a la distancia interporo correspondiente a las condiciones de anodización. Sin embargo para la zona que es de 600 nm de anchura, la distancia interporo es suficiente para dejar alineados los poros en la dirección del track.

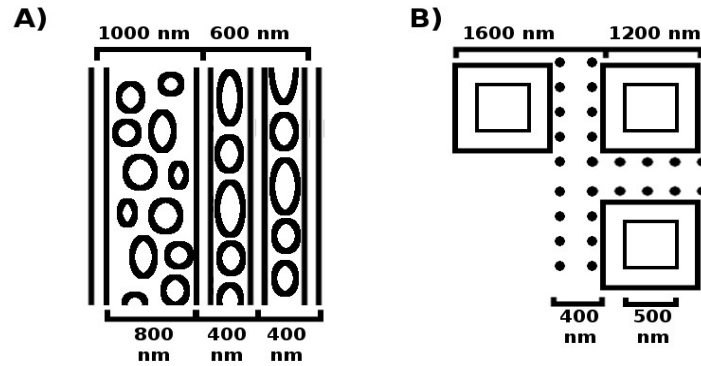


Fig. 5.8: Esquema de distancias, patrón de líneas en la Figura (A) y patrón cuadrado en la Figura (B). El land del patrón es de 1000 nm y el del groove es de 600 nm, esto produce cuadrados de lado de 1000 nm de lado. En el esquema se muestra las partes donde se produce crecimiento de poros desordenados siendo el land de 1000 nm y el interior del cuadrado de 500 nm de lado.

5.4.2 Redes de líneas, cuadrados y triángulos a partir de la impresión sobre DVD-ML y proceso de anodización en ácido fosfórico

La anodización fue realizada bajo voltaje constante de 195 V y 165 V en 0.03 M H_3PO_4 a 5°, el periodo del patrón DVD-ML es 1600 nm. Aunque es posible usar solución 0.1 M, la temperatura se elevaría rápidamente y el sistema se vuelve inestable pudiendo destruir completamente la muestra. A continuación se muestra los patrones de líneas, cuadrados y triángulos obtenidos después de la anodización.

En estas muestras se observa un crecimiento de poros menos aleatorio que la muestras realizadas con CD-ML, siendo las zonas que se encuentran entre las líneas del patrón donde se observa un crecimiento de poros aleatorio (ver Figura 5.7). Además, la expansión del aluminio hace que el patrón se realce en comparación con lo visto anteriormente

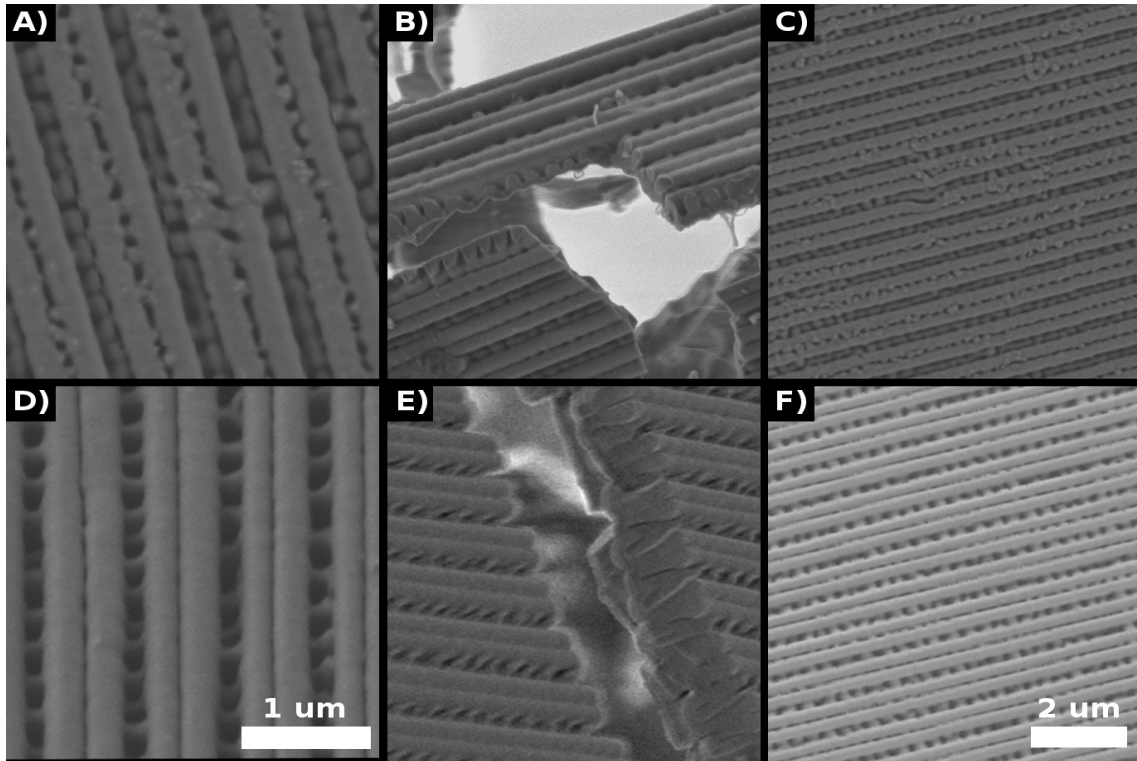


Fig. 5.9: Líneas a partir de DVD-ML. Las imágenes SEM muestran los patrones de línea después de la anodización, las figuras (A) y (C) son en superficie y (B) muestra la sección transversal correspondiente a 165 V. Las figuras (D) y (F) son en superficie y (E) muestra la sección transversal correspondiente a 195 V. La (C) y (F) son figuras tomadas más alejadas de superficie mostradas en (B) y (E), respectivamente. La el patrón de línea se divide en dos líneas que se separan 200 nm.

(comparar las imágenes de sección transversal de CD-ML y de DVD-ML). Esto se explica por la tensión del aluminio debido a que la impresión del patrón aumenta la densidad del aluminio, por lo tanto su posterior anodización hace que esta expansión sea más pronunciada.

La línea antes de la anodización es dividida en dos por una línea de poros frustrados. Estos poros frustrados aparecen así debido a la expansión del aluminio durante la anodización. Esta expansión produce el colapso de los poros en esta línea debido a que el espaciado entre líneas es cercano a la distancia interporo.

En estas muestras se observa que el cuadrado está mejor definido para la anodización a 195 V, y que para la de 165 V el contorno del patrón presenta las esquinas más redondeadas. En comparación con lo visto anteriormente, el patrón de CD cuadrado presenta un crecimiento de poros mucho más ordenado. Además en el land del cuadrado se nuclea un solo poro alrededor del cual tratan de disponerse los demás adaptándose al

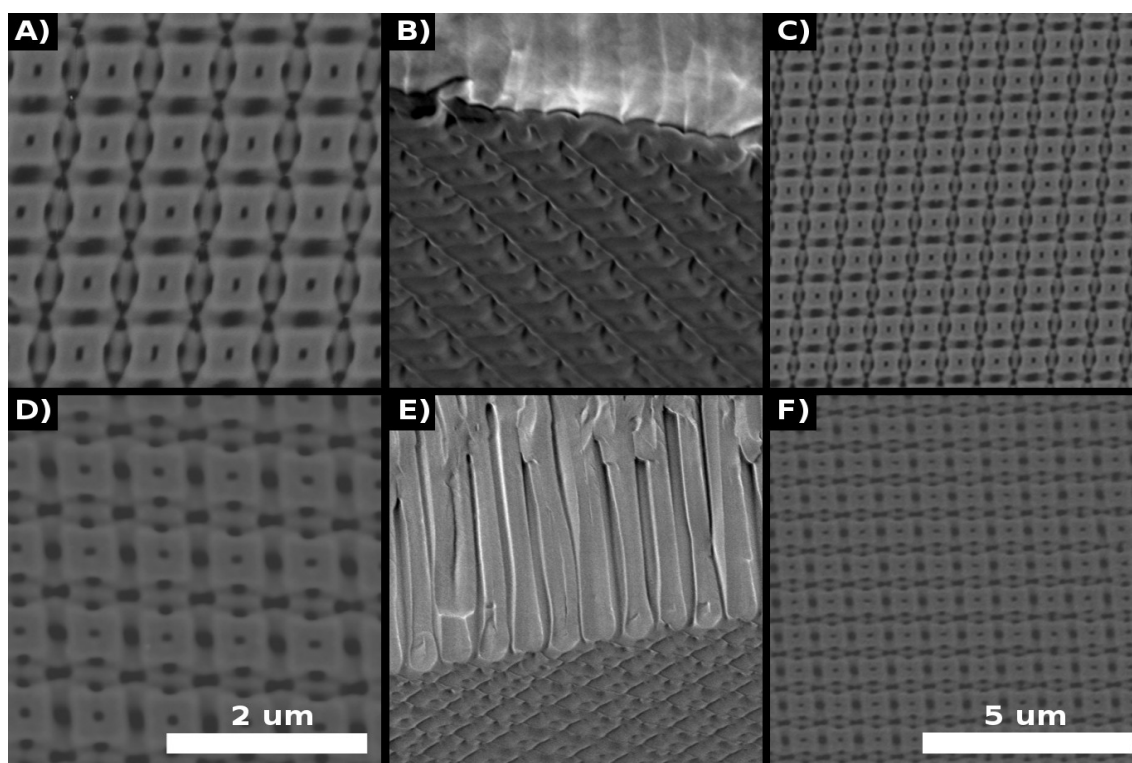


Fig. 5.10: Cuadrados de DVD-ML. Las imágenes SEM muestran los patrones cuadrados después de la anodización; las figuras (A) y (C) son en superficie y la (B) muestra la sección transversal correspondiente a 165 V. Las figuras (D) y (F) son en superficie y (E) muestra la sección transversal correspondiente a 195 V. La (C) y (F) son tomas alejadas de superficie de las figuras (B) y (E), respectivamente.

patrón original del aluminio. Debemos hacer notar que los lados del cuadrado no son simétricos ni contienen la misma cantidad de poros. En dos de los lados tienen un poro y en los otros dos pueden tener dos o cuatro poros como se muestra en la 5.10, esto se explica más adelante en la Figura 5.14.

El patrón triangular después de la anodización es un entramado estructural formado por siete elementos discretos (mirar en parte derecha de la Figura 5.11). Los siete elementos pueden verse como una progresión evolutiva de triángulos con y sin agujero. Esto indica que el crecimiento del poro es posible si la cantidad de superficie en el land y la deformación de tensión del aluminio lo permiten. Esta deformación tiene su origen en el propio imprint y/o la expansión del aluminio. De otra manera la nucleación del poro se frustra y la estructura se convierte en un diamante con diferentes formas triangulares de diamantes.

Las condiciones de anodización pueden ser elegidas convenientemente para que los siete elementos colapsen en uno sólo como el patrón cuadrado. Es imposible no mencionar las similitudes con estructuras fractales y que una mejora del control del voltaje-corriente

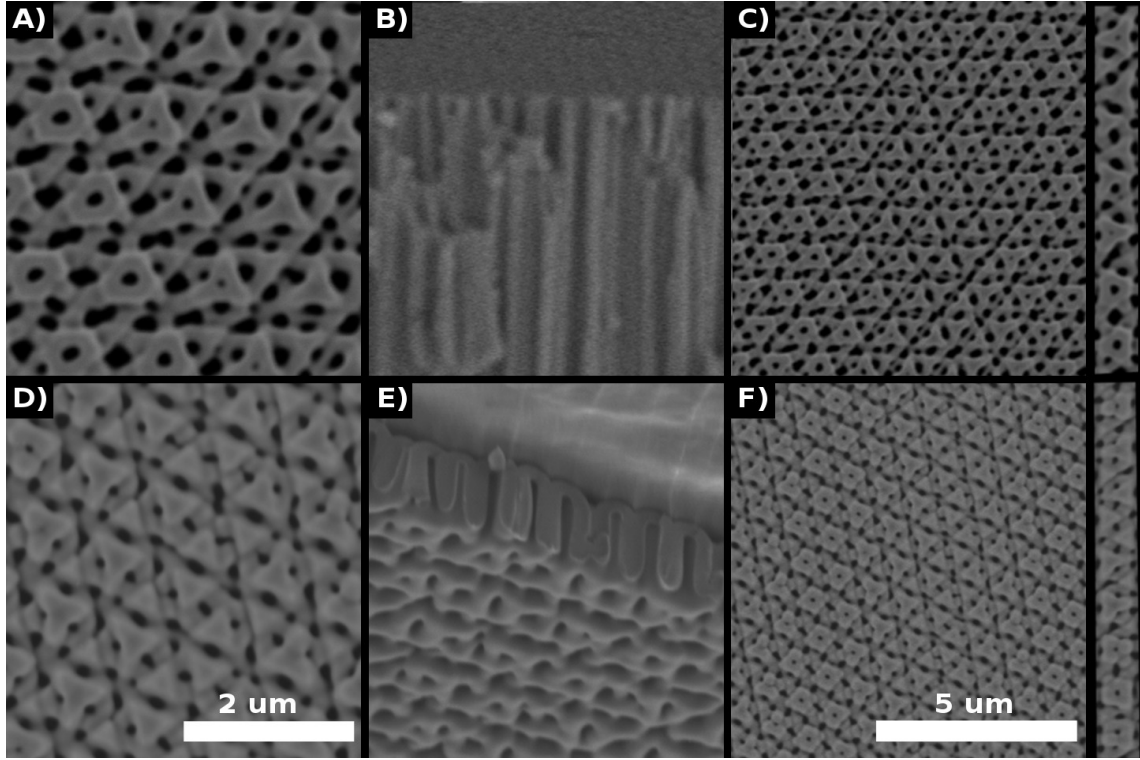


Fig. 5.11: Triángulos de DVD-ML. Las imágenes SEM muestran los patrones triangulares después de la anodización, las figuras (A) y (C) son en superficie y (B) muestra la sección transversal, esta muestra se anodizó a 160 V. Las imágenes SEM (D) y (F) son en superficie, y (B) y (E) muestra la sección transversal, esta muestra se anodizó a 195 V. La escala en (A), (B), (D) y (E) es la misma, la escala (C) y (F) son imágenes alejadas de (B) y (E), respectivamente. A la derecha se muestra la celda unidad de las muestras, dicha unidad formada por siete elementos distintos.

como el sistema desarrollado en [Capítulo 1](#) permita un modo seguro para construir fractales en superficie 2-D o/y incluso en volumen 3-D.

La imagen de la Figura [5.12](#) se obtiene ensanchando el poro por medio de un ataque químico. Esto ayuda a revelar la forma del canal e interpretar mejor los resultados. Las muestras atacadas de líneas, cuadrados y triángulos se muestra en las figuras (A), (B) y (C), respectivamente.

La figura [5.12](#) poros abiertos revela el sitio de la nucleación del poro y se demuestra que el proceso preserva la estructura de impresión hasta 200 nm de profundidad. Los patrones de líneas es más clara que los de las muestras cuadradas. Es sin embargo difícil de comprender la posición de los poros en la muestra del cuadrado, ya que se esperaría una disposición más simétrica. En contraste se observa que los poros parcialmente frustrados en los laterales del cuadrado.

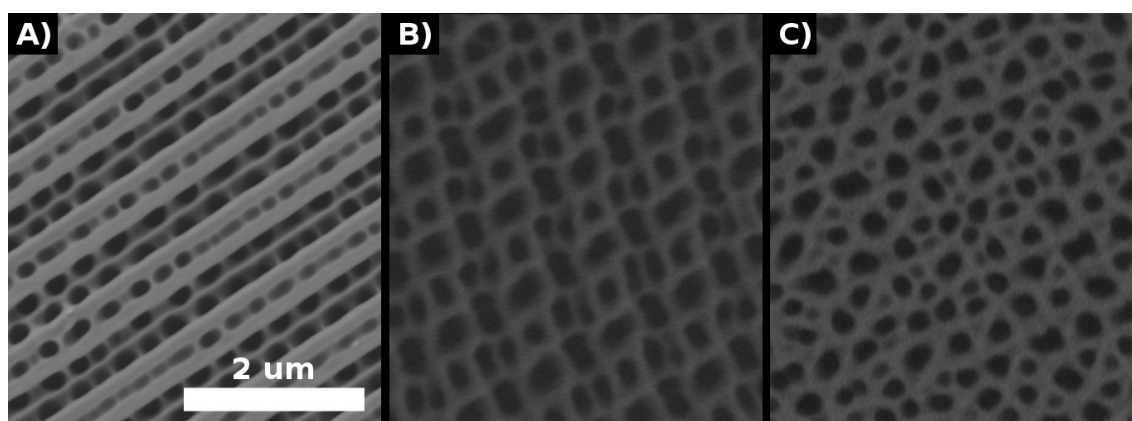


Fig. 5.12: Patrón de líneas en la figura (A), figura del patrón cuadrado en (B) y el patrón triángulo en (C). La muestras se expusieron a un ataque químico con 0.5 M H_3PO_4 a $35^\circ C$, alrededor de 130-150 min.

Es importante mencionar que el patrón es dominante en las primeras micras, entonces la auto-organización cambia el patrón hasta llegar a un arreglo hexagonal. La Figura 5.13 muestra como la estructura intenta convertirse en panal de abeja, algunas veces alargando el diámetro de poro y otras intentando cambiar la dirección de crecimiento de algunos poros. Hay figuras de SEM que no están incluidas en este trabajo que muestran estas cuestiones.

El hecho es que hay dos o tres puntos de nucleación juntos en la parte superior como se muestra en la Figura 5.14. Además, se produce a su vez un incremento del diámetro de poro entre el cuadrado y la línea, difícil de comprender.

En la muestra cuadrada no hay coincidencia entre el lado del cuadrado y la distancia interporo o el diámetro de poro que se esperaría ver con las condiciones de anodización elegidas. Entonces el arreglo de panal de abeja se adapta a la superficie de la impresión como se muestra en la figura anterior.

5.4.3 Líneas BR-ML y el ácido fosfórico

El periodo del patrón de BR-ML es de 320 nm, esta distancia es bastante parecida a distancia interporo obtenida para la anodización en ácido fosfórico. Como antes, se anodiza en ácido fosforico durante poco menos de una hora, dando un longitud del poro de menos de una micra.

Esta muestra es similar a las líneas de la sección anterior, donde los nanoporos están frustados por la expansión del aluminio durante la anodización. Es importante mencionar

5.4. CONDICIONES DE ANODIZACIÓN: PRIMERA APROXIMACIÓN

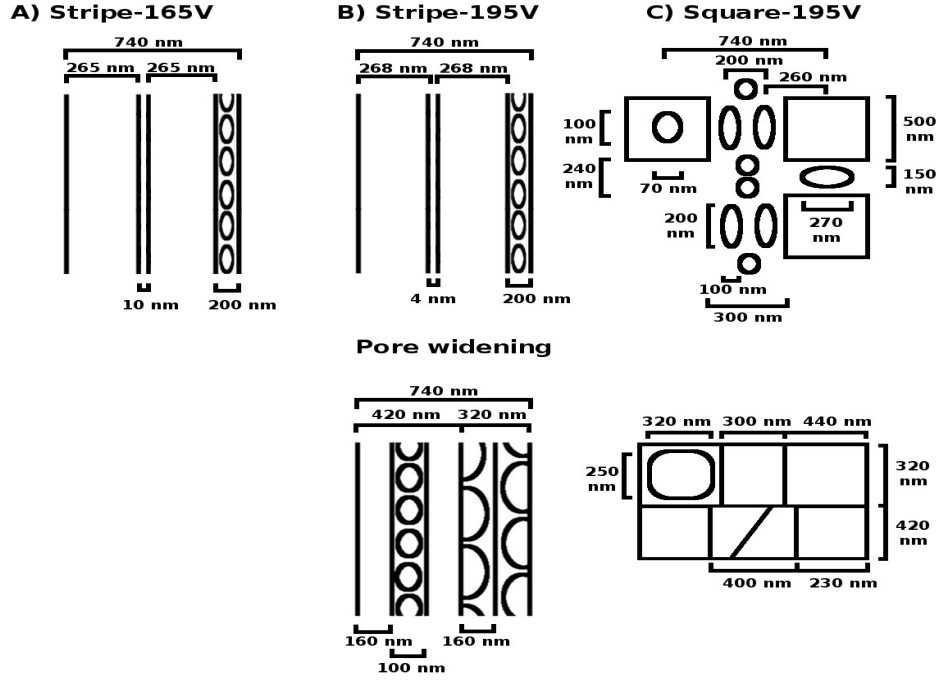


Fig. 5.13: Esquema de la distancia de cada patrón, la figura (A) y (B) fueron realizadas a 165 V y 195 V repectivamente. La figura (C) se muestra un esquema de las distancias del patrón cuadrado. En la figura de arriba se muestran distancias del land y del groove para (B) y (C).

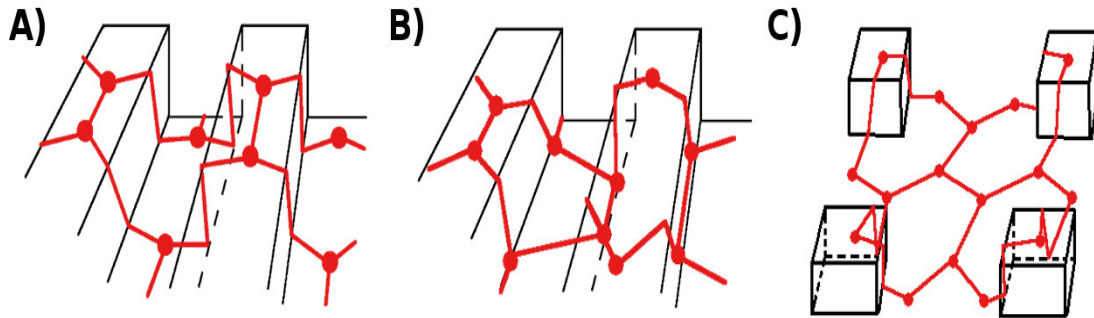


Fig. 5.14: Desajute entre las celdas y el patrón, los dos tipos de líneas y el patrón cuadrado se muestra en la figura (A-B) y (C), respectivamente.

que la línea óptica tiene una modulación en la dirección de la misma, esta modulación proviene del patrón y es usada por el laser óptico para determinar su posición relativa en el proceso de lectura/escritura del disco óptico. Esta modulación se transfiere al aluminio como consecuencia del proceso de impresión, por ello la anodización amplifica este efecto de curvatura ya que la expansión del aluminio consigue ocultar el groove del patrón (mirar C en la Figura 5.15).

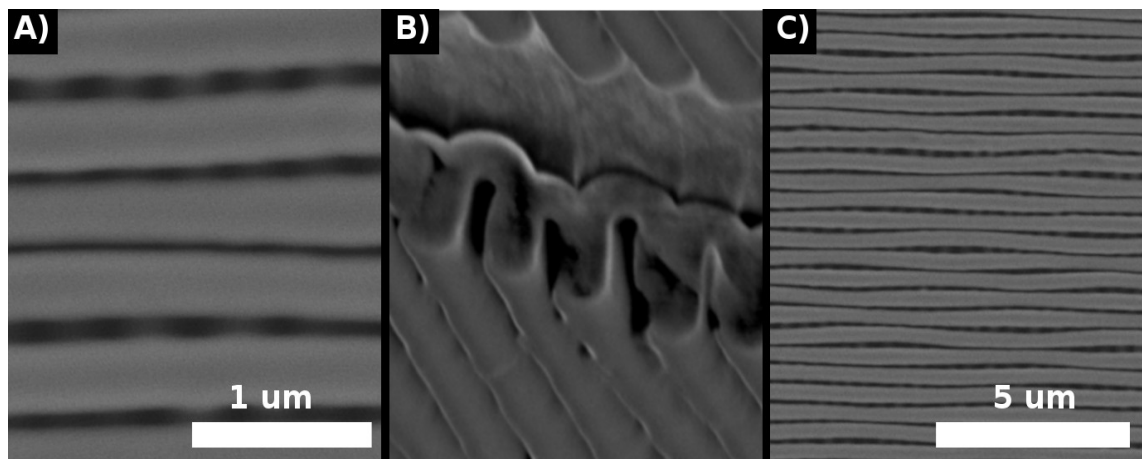


Fig. 5.15: *Lineas BR-ML patrones. La imagen SEM muestra el patrón de línea, las figuras (A) y (C) son imágenes superficiales y (B) es la sección transversal. La figura (C) presenta una toma más alejada de superficie que las mostradas en las figuras (A).*

5.5 Condiciones de Anodización: Segunda aproximación

La segunda aproximación consiste en anodizar mediante el nuevo diseño descrito en el Capítulo 2. En esta sección se describe el efecto del proceso de anodización al aplicar directamente un voltaje de 195 Voltios utilizando un baño electrolítico de ácido fosfórico de modo que no afecte a la distancias del imprint y que la celda del patrón del poro respete el crecimiento dicho imprint.

El voltaje de 195 Voltios no se alcanzará hasta después de unas horas y la anodización se realiza en un voltaje menor, aun así dicho resultado es interesante y permite conocer mejor las características del setup como de las presentes muestras.

5.5.1 Líneas BR-ML y el ácido fosfórico

Estas muestras se prepararon mediante una impresión BR-ML y las condiciones de anodización son las condiciones típicas de ácido fosfórico. Sin embargo el sistema no alcanzó el valor del voltaje requerido después de 12 horas, pasando de 50 Voltios a 180 Voltios. En resumen, las condiciones del experimento son:

- a) la presión para obtener el patrón fue de $50 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$, considerando la superficie significa una fuerza de 100 N.
- b) Fosfórico al 5% y un grado durante la anodización.

En las primeras 12 horas el sistema introdujo picos de corriente hasta elevar el potencial del sistema, el bucle de control del sistema en todo momento evita que a pesar de los picos de corriente se queme o destruya la muestra, cuando el voltaje alcanza el valor requerido entonces los picos de corriente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ dejan de aplicarse. El sistema trata de alcanzar el valor objetivo de 180 Voltios y a partir de ese momento la corriente tiene un valor estable alrededor de $0.14\text{-}0.145 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ sin picos de corriente como se puede observar en la Figura 5.16.

En las primeras 12 horas la corriente se elevó de manera continuada, luego el bucle de control descendió la corriente a $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ para evitar que se quemará. El sistema trata de alcanzar el valor objetivo de 180 Voltios y a partir de ese momento la corriente tiene un valor estable alrededor de $0.14\text{-}0.145 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ sin picos de corriente como se puede observar.

El incremento del voltaje propicia una re-organización de los poros cuya distancia interporo puede ser modificada por la aplicación de un potencial externo. El potencial se eleva de 50 V. a 180 V. y esto provoca la unión de los poros incrementando el tamaño de poro (sección [Forma del Poro](#)), el proceso de unión es llevado a cabo por los picos de corriente antes descrito. Esto genera dos subredes con distinto parámetro de red. La Figura 5.17 y en concreto las de SEM muestran las dos capas cuyos parámetros son:

- a) La segunda capa es de $45 \text{ }\mu\text{m}$ de longitud, la pared tiene 20 nm. La distancia interporos es de 400 nm. En la parte inferior, la pared del poro es alrededor de 100-150 nm, la distancia del poro es 500-600 nm y el diámetro es 350-500 nm. Los parámetros geométricos son similares a los experimentales de la sección [Ácido Fosfórico](#).

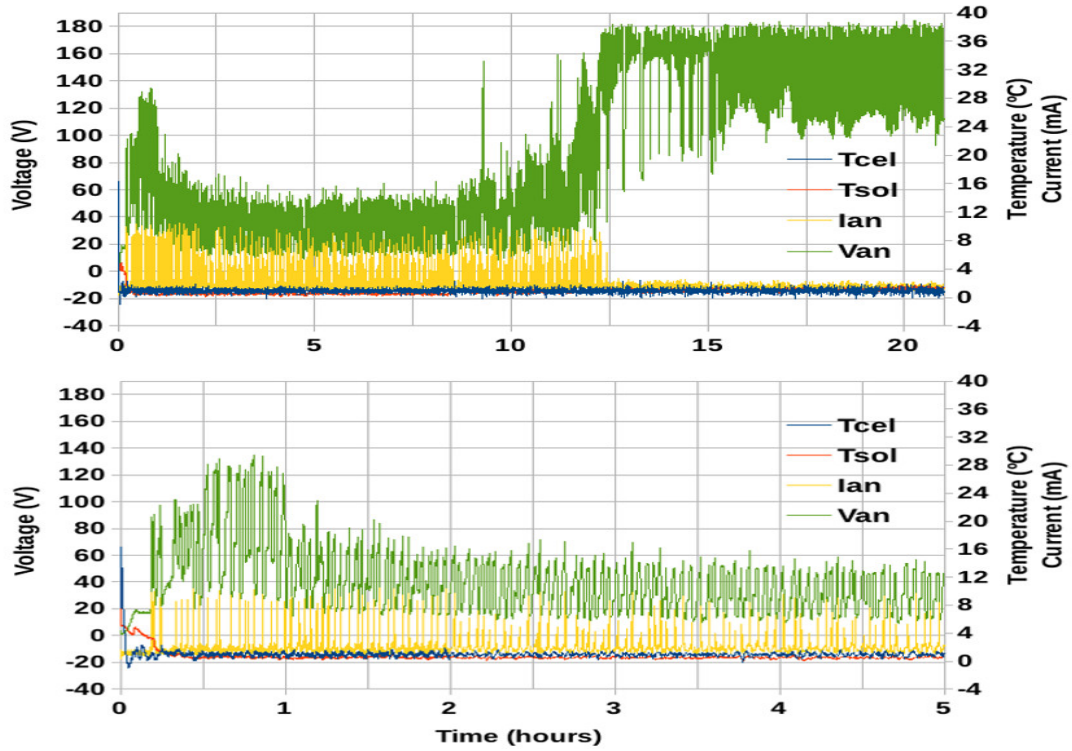


Fig. 5.16: La distribución temporal de la temperatura es estable y la fluctuación es reducida a lo largo del tiempo, la primera gráfica son el valor del voltaje (en verde) y el valor de la corriente (en amarillo) durante las 20 horas que duro el experimento. En la parte inferior se muestra un zoom de la gráfica superior de las primeras 5 horas. Los picos de corriente se suceden durante las primeras 10 horas, después dicho picos cesan y se alcanza el voltaje requerido de 180 V. La segunda gráfica es un zoom de la zona en las primeras horas de la gráfica.

- b) El proceso de reordenamiento del poro ocurre después de 12 horas, el incremento de corriente esta relacionado con la unión o desaparición del poro durante la anodización. Por medio de estas uniones se consigue la reorganización del panel de abeja en la segunda capa. Tal como se perseguía, la forma de los poros en la parte inferior no queda afectada por los agujeros del patrón en la superficie.

El proceso de reordenamiento del poro ocurre después de 12 horas, el incremento de corriente esta relacionado con la unión o desaparición del poro durante la anodización. Por medio de estas uniones se consigue la reorganización del panel de abeja en la segunda capa. Tal como se perseguía, la forma de los poros en la parte inferior no queda afectada por los agujeros del patrón en la superficie.

Este trabajo permite abrir nuevas alternativas de estudios posteriores. En las técnicas de nanoimprint convencionales el molde es presionado sobre la superficie que se quiere

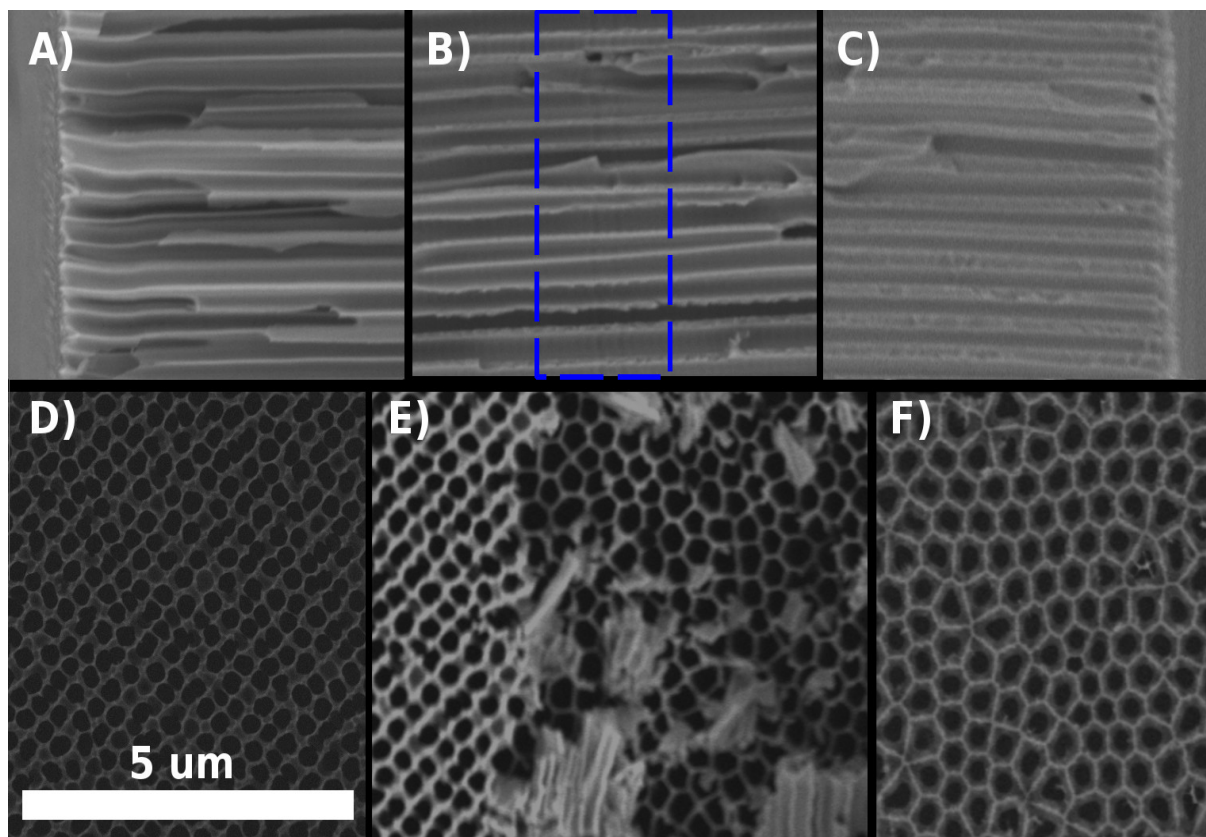


Fig. 5.17: Imágenes de SEM en sección transversal, bajo ácido fosfórico a 50 V a 180 V y 1° . La figura (A) es la sección transversal de fondo de poro y sigue las líneas del patrón, en 30 μm (B) de la superficie (dentro de la membrana y zona del cuadrado azul) muestra la transición entre las dos capas, en (C) muestra la parte inferior del poro. La figura (D) muestra la parte inferior de la membrana, (E) la area rota muestra las dos superficies porosas, en la imagen (F) muestra una distancia interporo acorde con el voltaje y la estructura en panel de abeja (la nomenclatura sería BR-50-PHOS-5% -50V- 1°).

replicar y la forma del molde se transfiere físicamente a la superficie del objetivo. Sin embargo, el sello se deforma fácilmente causando deformaciones que difieren de las características del sello original.

Una aproximación alternativa es la nano-electro-litografía, por la que se esta función transfiere un patrón determinado en un molde conductor al objetivo vía reacción electroquímica [135]. Siguiendo esta idea, se puede usar estos sellos de tal manera que bloqueen parcialmente la superficie y que la anodización solo ataque aquella parte de la superficie sin bloquear por el sello. Por ejemplo, un molde de nanotiras permitiría que el líquido precursor de la reacción llene los canales por acción de capilaridad y así anodizar a lo largo de la pista de CD, DVD o BR.

Otra alternativa se basa en que los datos de los discos ópticos se almacenan en formato binario, de modo que las partes estimuladas por el laser representan un “0” mientras que el resto representan un binario “1”. Los binarios en CD son creados por el laser y son claramente visibles bajo el campo de un microscopio de fuerzas atómicas. Sin embargo, la información almacenada en un DVD no crea un patrón topográfico (observable bajo AFM), sino que altera el índice de refracción óptico de una capa activa. Una reacción química podría cambiar físicamente la naturaleza de estos datos para que sean topográficamente distintos. De hecho, el setup diseñado proporciona la sensibilidad necesaria para que estas dos estructuras binarias den como resultado distintas estructuras después de anodizar.

En este sentido el disco óptico puede ser grabado en un ordenador con un comando especial de Linux llamado “dd” y que juega el rol similar a un software de diseño de litografía, creando los diseños en una imagen en el disco óptico. Siendo uno de los problemas principales el modo en el que los datos son almacenados en el disco óptico y cual es la posición física dentro del mismo.

5.6 Conclusiones

En resumen, el objetivo de este Capítulo ha sido primordialmente la utilización moldes baratos para crear grandes zonas ordenadas en la superficie del aluminio. Luego se combina este proceso de imprint y el nuevo setup anodización, permitiendo implementar un técnica más standard y repetitiva.

Las figuras de SEM muestran la nucleación de los poros a través de la pista del patrón, la líneas del imprint ayudan en la alineación de los poros, por lo menos en la dirección de la línea y en caso de que el espacio entre líneas sea DVD se produce una ordenación mayor. En BR se obtuvo que la expansión del aluminio cubre la parte del groove del patrón.

En el caso de las muestras cuadradas, el CD deja un land con area suficiente como para que se pueda dar una región con crecimiento de poros al azar o random y en los lados se consigue cierto orden. En el caso de cuadrados de DVD las regiones random desaparecen y los poros se acomodan al patrón, formando uno o dos poros en cada lado del cuadrado.

El triángulo patrón es el más complejo e interesante ya que puede ayudar a determinar para unas condiciones dadas el area mínima del land para disponer de un poro, lo que puede ayudar a ajustar adecuadamente las condiciones de anodización.

La nucleación de los sitios del poro siguen la dirección de las pistas y los poros nuclean en el interior de las esquinas, y en general, se nuclean de manera aleatoria si el area es lo suficiente grande para ello.

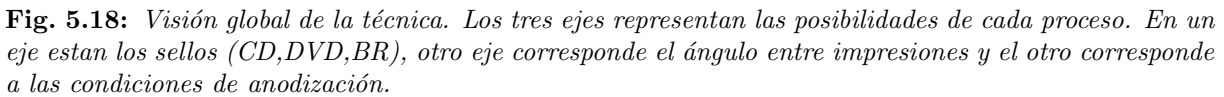
Otro importante resultado se muestra en la segunda aproximación (sección 5.5). La forma de los poros cambia de un patrón de imprint inicial a un patrón de panal de abeja durante el crecimiento de los poros. El nuevo setup y el proceso de imprint podrían combinarse para obtener una matriz perfecta de 3-D con modulación con poro modulado. Por otra parte, este nuevo setup permite un control de la división de los poros y esta combinación de técnicas ofrece un modo efectivo de crear muestras litografiadas a bajo costo. La obtención de estas muestras confirma que un control más preciso de la corriente-voltaje es suficiente para controlar los iones inyectados en el aluminio y de aquí controlar la expansión del volumen en la pared del poro.

Se ha demostrado que las complejas estructuras 2-D pueden obtenerse a partir de estructuras 1-D mediante imprint, rotación y re-imprint. El tiempo fabricación y el imprint

son casi a coste cero y mejoran el proceso de anodización, por lo que representa una importante oportunidad para nuevos desarrollos.

La Figura 5.18 muestra una visión global del trabajo:

- a) El molde usado en el proceso de impresión. Este parámetro es discreto ya que los sellos son CD, DVD y BR.
- b) El ángulo entre dos imprints sucesivos (entre 0° y 90°). Este parámetro no es discreto.
- c) El número de poros por area, el voltaje y la corriente define la densidad de poros en las regiones planas y la parte interna-externa de las esquinas. Este parámetro no es discreto.
- d) La modulación de poros y la división de poros, una estructura 3-D auto-organizada de bajo-coste con una organización perfecta en la superficie es posible.



Capítulo 6: Nanotiras y Nanocua­drados de Cobalto

En este Capítulo hacemos uso de las nanoestructuras descritas en el Capítulo anterior fabricadas mediante impresión y anodización a partir de los patrones iniciales en discos ópticos de DVD. Sobre estas nanoestructuras procedemos al crecimiento de material magnético, en particular cobalto, mediante pulverización catódica, o sputtering.

Específicamente se crecen en primer lugar redes ordenadas de nanotiras (nanostrips) de Co sobre nanoestructuras en las que se realizó una impresión simple. Como se verá, en realidad estas nanotiras presentan una estructura doble.

A continuación se crecieron redes ordenadas de nanocua­drados (nanodots) de Co en nanoestructuras en las que se realizó una doble impresión a 90° .

Finalmente, se realizó la caracterización magnética de dichos arreglos de nanotiras y nanocua­drados de Cobalto. Esta caracterización, particularmente en el caso de nanotiras dobles se ha realizado mediante magnetometría de muestra vibrante, VSM, y efecto Kerr magneto-óptico, MOKE, pudiéndose concluir su comportamiento magnético general así como las orientaciones de fácil imanación determinadas por las anisotropías preponderantes. Para ello se realizaron medidas de la dependencia angular de los ciclos de histéresis de volumen (VSM) y de superficie (MOKE).

6.1 Fabricación y caracterización de Nanotiras de Co

La fabricación de nanotiras de cobalto se ha realizado mediante sputtering sobre nanoestructuras obtenidas a partir de una impresión simple en Al de discos óptico DVD seguida de una anodización. La muestra usadas son las nanotiras de DVD descritas en la sección [DVD y ácido fosfórico](#). Las condiciones de sputtering son las que se mostraron en la sección [Fabricación de Dots y Nanotiras](#). Las nanotiras obtenidas objeto de este estudio tienen un espesor de 20, 50 y 100 nm, tal como se determinó mediante la balanza incorporada en el sputtering.

Según se muestra en la Figura 6.1, las nanotiras (nanostrips) de Co adquieren una configuración de pares o doble-nanotira. Estas nanotiras dobles están ordenadas paralelas así mismas. Se observa que cada nanotira individual tiene forma ondulada en uno de sus laterales como consecuencia de que el patrón original tenía esta modulación. Además el proceso de anodización amplifica por medio de la expansión del volumen dicha modulación, por ello la distancia entre los pares de nanotiras oscila entre 4-12 nm. La máxima separación es 12 nm y se produce cuando poro y es 4 nm cuando se encuentra sobre la pared del poro.

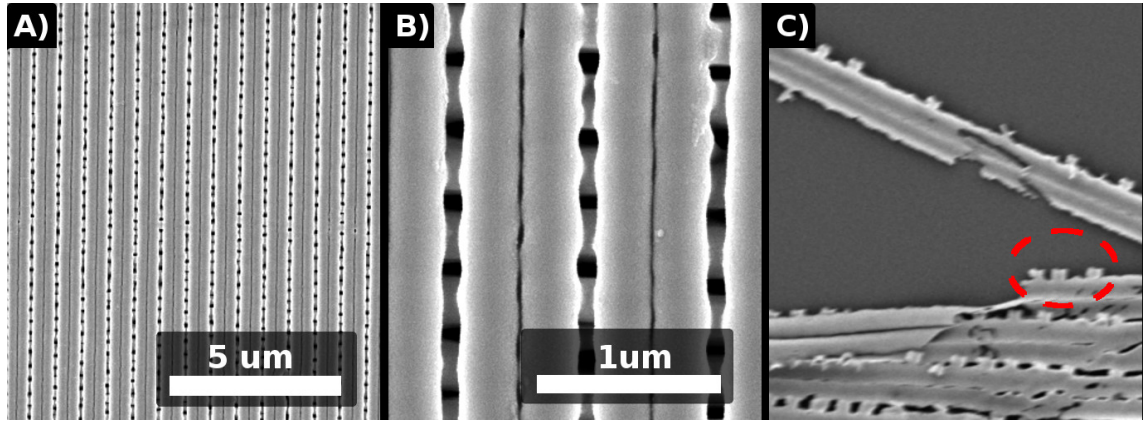


Fig. 6.1: Imágenes de SEM, (A-B) en superficie. En la figura (C) se disuelve la matriz mediante el proceso descrito en la sección de SEM lo que permite observar las nanotiras de forma individual.

Comparando la muestra sin Cobalto, se tiene el land se incrementa de 420 nm a 540 nm y el groove pasa de 320 a 200 nm. Además se forman unos canales de Cobalto por debajo del patrón de nanotiras que conecta las tiras por debajo de superficie. El tamaño de los canales transversales es de unos 340 nm por 90 nm, siendo 90 nm la distancia entre los pares de nanotiras. Para más detalles y poder comparar las dimensiones del aluminio patronado, la alúmina con imprint y las nanotiras se muestra la Figura siguiente.

La estructura cristalina de las nanotiras de Co se realizó mediante difracción de rayos X, XRD, como se observa en la 6.3. Además de los picos debidos a la presencia de restos de Al picos $(220)^{ccp}$ y $(311)^{ccp}$, podemos ver claramente el pico de cobalto que corresponde a una estructura de simetría hexagonal, hcp, con una textura bien determinada según la dirección $(002)^{hcp}$.

6.2. CARACTERIZACIÓN DE REDES DE NANOTIRAS DOBLES DE COBALTO

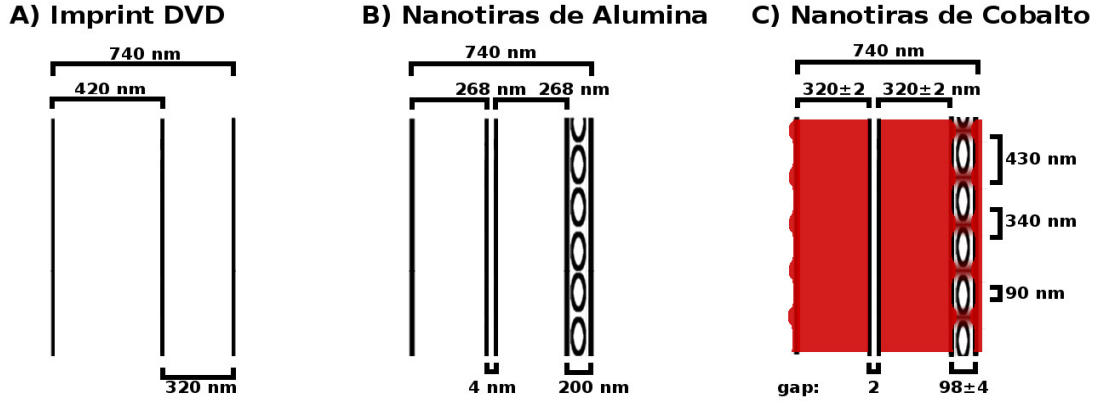


Fig. 6.2: Esquema de las distancias antes y después de cada proceso, (A) se muestra el aluminio antes de la anodización, (B) se muestra después de la anodización y antes del sputtering, (C) se muestra después del sputtering.

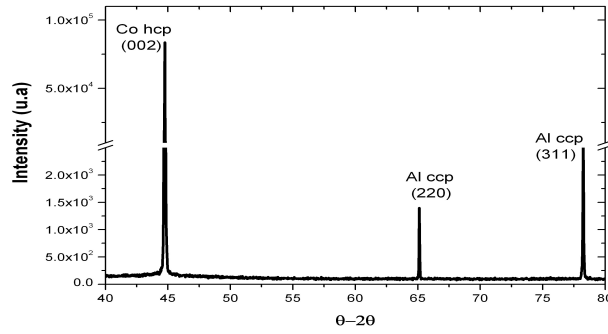


Fig. 6.3: Patrones de XRD de las nanotiras de Cobalto, muestra la textura preferente $(002)^{hcp}$.

6.2 Caracterización de redes de nanotiras dobles de Cobalto

La caracterización magnética se realiza por dos técnicas: **VSM** y **MOKE**. Para poder definir y explicar mejor los experimentos se definirá una referencia para así poder distinguir las medidas de ángulo polar y azimutal. La figura siguiente muestra dicha nomenclatura.

6.2.1 Ciclos de histéresis mediante magnetometría VSM

Las medidas por magnetómetro de muestra vibrante se realizó bajo un campo máximo aplicado de 17 kOe a temperatura ambiente. La Figura 6.5 muestra los ciclos de histéresis en función del ángulo formado por el campo aplicado y el eje de los nanohilos según la configuración acimutal (in-plane). En particular se representa la dependencia angular del campo coercitivo, H_{cor} , y de la remanencia reducida, $M_r = M_{rem}/M(H_{max})$, (siendo M_{rem}

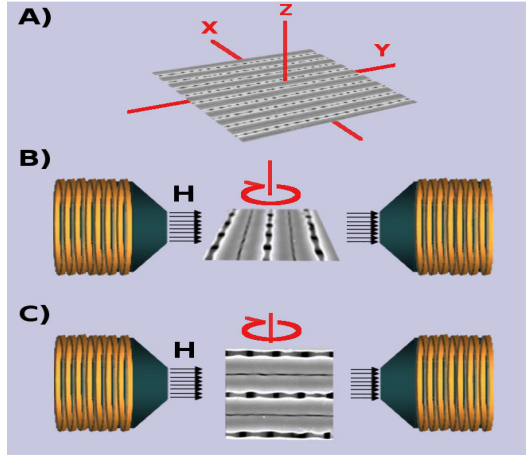


Fig. 6.4: La nanotiras de Cobalto y las medidas de VSM. En la figura (A) se representa el esquema del sistema de referencia en una configuración tal que la muestra se encuentra en el plano XY , y los nanohilos según el eje Y . En (B) el campo aplicado se encuentra en el plano (in-plane) de la muestra (plano XY) que girar alrededor del eje Z variando así el ángulo acimutal formado por el campo y la dirección de las nanotiras. En (C), la muestra se encuentra en el plano YZ y gira alrededor del eje Z variando así el ángulo polar entre el campo y el plano de la muestra.

la remanencia para un campo máximo aplicado (H_{max}) y para las tres muestras estudiadas, es decir arreglos de nanotiras de Co de espesores 20, 50 y 100 nm.

Como se observa en las figuras, los valores máximos de campo coercitivo, así como de remanencia, se alcanzan para un ángulo próximo a cero para las tres muestras. Los valores mínimos de coercitividad y remanencia aparecen para la orientación del campo aplicado perpendicular al eje de las nanotiras. Esto indica en principio la existencia de una anisotropía uniaxial, y nos permite concluir que la dirección de fácil imanación es paralela al eje de los nanohilos, como cabía esperar dada la geometría de las nanotiras.

En una segunda aproximación podemos observar también un cierto abombamiento en la distribución angular con un máximo local entorno a una dirección a $60\text{--}65^\circ$ con el eje de las nanotiras. Esto es particularmente más evidente en la muestra de mayor espesor (100 nm), y sugiere la presencia de otra componente superpuesta de anisotropía. Debemos hacer constar que esta segunda componente anisotropía no se observa en la dependencia angular de la remanencia según la cual aparentemente se observa únicamente la presencia de la anisotropía uniáxica.

6.2. CARACTERIZACIÓN DE REDES DE NANOTIRAS DOBLES DE COBALTO

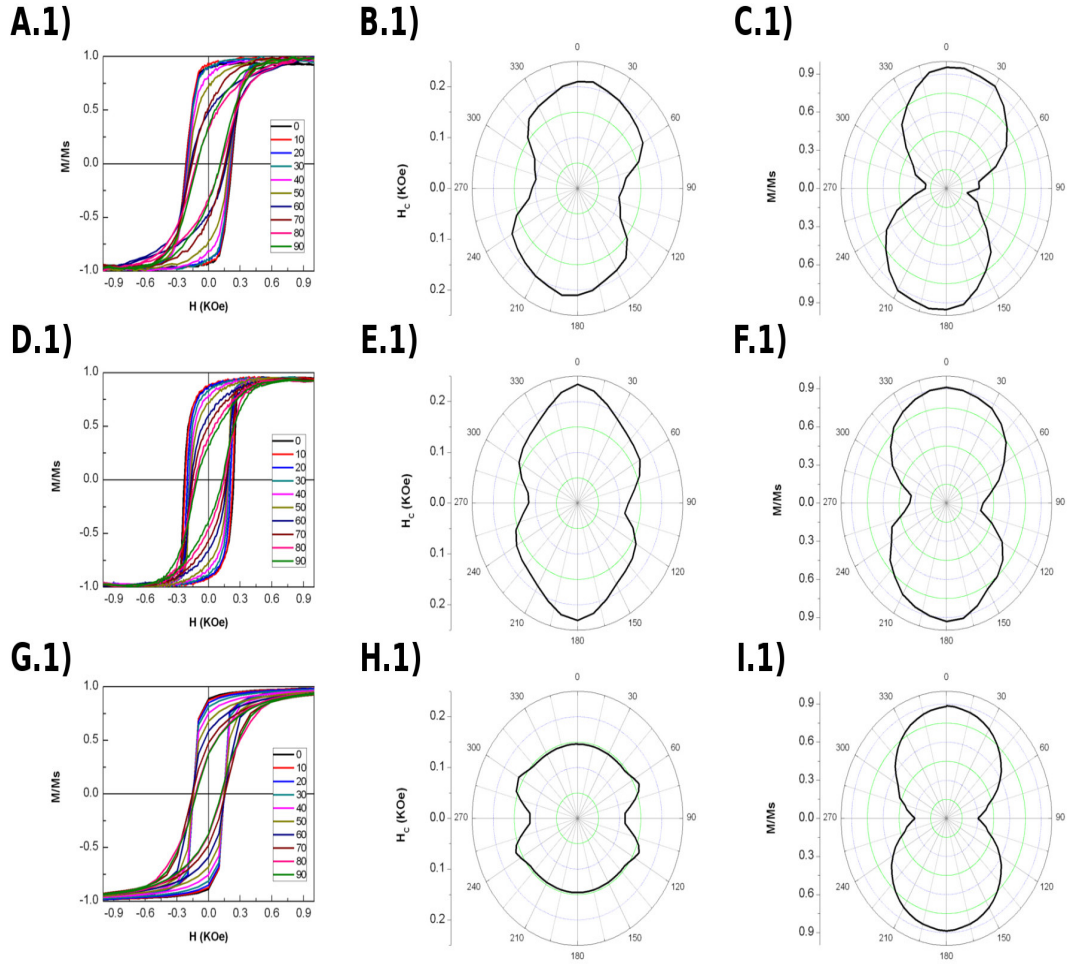


Fig. 6.5: Ciclos de histéresis *in-plane* VSM se muestran en las figuras (A.1-D.1-G.1) para arrays de nanotiras de Co de diferente espesor y su dependencia angular. La dependencia angular de la coercitividad (H_{cor}) se muestra en las figuras (B.1-E.1-F.1) y la de la remanencia reducida en las figuras (G.1-H.1-I.1). Las figuras (A.1-C.1), (D.1-F.1) y (G.1-I.1) corresponden a nanotiras de Co de espesor 20, 50 y 100 nm, respectivamente. La referencia de 0° es a lo largo de las nanotiras.

En consecuencia debemos considerar la existencia de una anisotropía magnética compuesta de tipo biáxico de acuerdo a la expresión fenomenológica:

$$K \approx K_1 \cdot \text{sen}^2(\Theta) + K_2 \cdot \text{sen}^2(\Theta - 65) \quad (6.1)$$

Siendo Θ la orientación de la imanación respecto al eje de las nanotiras, y K_1 y K_2 las constantes de anisotropía de las componentes principal y secundaria, cuyos ejes de fácil imanación respectivos forman 0° y 65° con las direcciones de anisotropía. Por otra parte, los valores de K_1 y K_2 deben depender de la geometría particular de las nanotiras, de modo que al aumentar su espesor K_1 decrece y K_2 crece, siendo en general $K_1 \gg K_2$. Esto justificaría la mayor presencia de la anisotropía secundaria en las nanotiras de mayor espesor.

Respecto al origen de esta compleja anisotropía, cabe esperar una dependencia de la forma:

$$K \approx K_{sh} + K_{cr} + K_{int} \quad (6.2)$$

Donde K_{sh} representa la anisotropía de forma esencialmente con eje fácil paralelo al eje de las nanotiras dobles al que se debe superponer la contribución de la estructura secundaria inferior con eje fácil perpendicular a las nanotiras. La cuantificación de esta anisotropía secundaria es complicada al desconocer el espesor de la estructura transversal. Por su parte, K_{rc} corresponde a la componente cristalina del Co y que parece reforzar la anisotropía de forma primaria. Por último, K_{int} correspondería a una anisotropía magnética efectiva resultante de las interacciones magnetostáticas entre las nanotiras. La cuantificación de estas interacciones es de nuevo compleja dado que deben considerarse interacciones internas a cada nanotira doble, y además entre las nanotiras dobles y la estructura secundaria inferior. No obstante, cualitativamente el efecto de las interacciones magnéticas debe traducirse en una componente perpendicular al eje de las nanotiras. En definitiva, la anisotropía uniáxica principal está asociada a la forma y magnetocristalina de las nanotiras de Co mientras que la anisotropía secundaria debemos adscribirla a las interacciones magnetostáticas.

Con objeto de tener más información del comportamiento magnético de las muestras

6.2. CARACTERIZACIÓN DE REDES DE NANOTIRAS DOBLES DE COBALTO

se realizaron medidas complementarias en función del ángulo polar entre el plano de las muestras y la dirección perpendicular al mismo. La Figura 6.6 muestra los ciclos de histéresis en configuración polar formando un cierto ángulo fuera del plano (out-of-plane), siendo la dirección perpendicular al plano del arreglo de nanotiras corresponde a 90° .

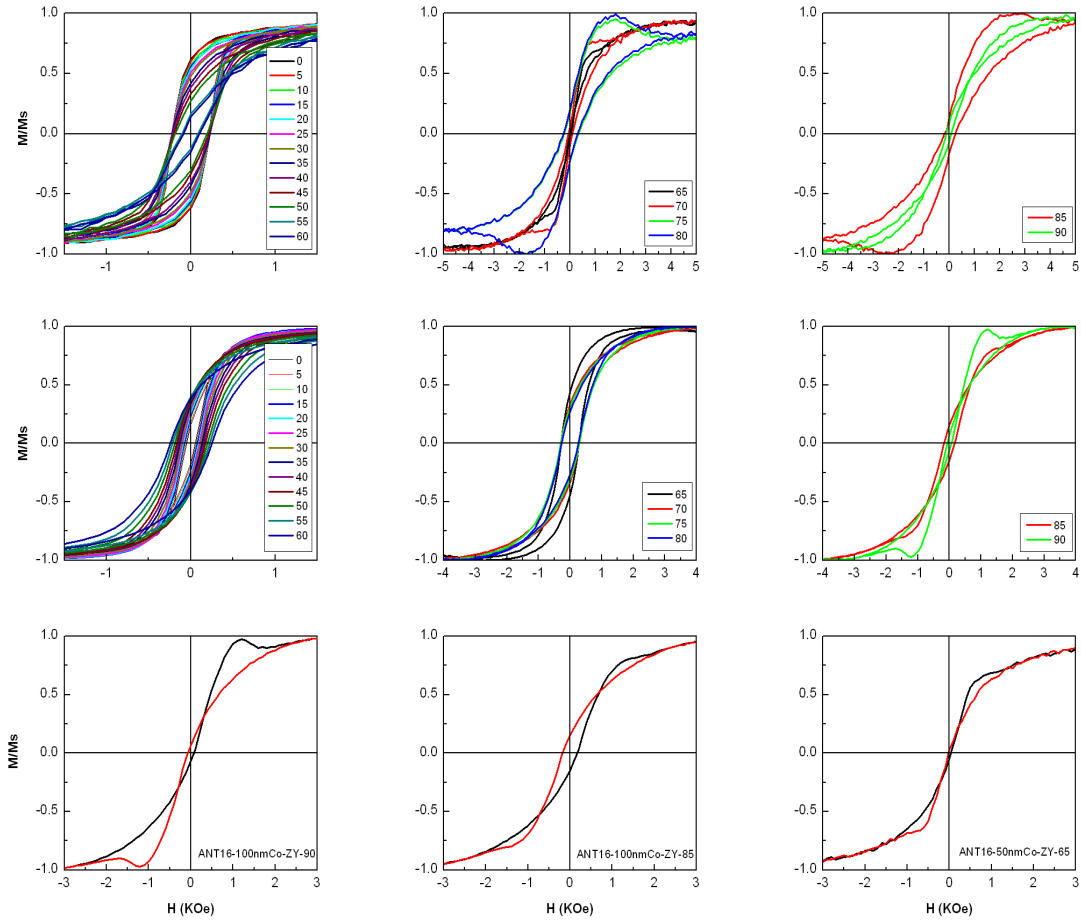


Fig. 6.6: Ciclos de histéresis out-of-plane, VSM, representativos para los arrays de nanotiras de espesor 50 (A.2-B.2-C.2) nm y 100 (D.2-E.2-F.2) nm. Los ciclos de histéresis para los ángulos de 90° , 85° para las nanotiras de 100 nm de espesor y a 65° para las nanotiras de 50 nm espesor tienen un comportamiento anómalo.

Los resultados para la muestra de 50 nm de espesor se muestran en las figuras 4.5 (A2, B2 y C2). Como se observa en la figura A2, tanto el campo coercitivo como la remanencia decrecen al aumentar el ángulo lo cual es consistente con la existencia de anisotropía

magnética en el plano de las nanotiras dobles. Las figuras B.2 y C.2 representan los ciclos para ángulos elevados, próximos a la dirección perpendicular al plano.

Los datos para la muestra de 100 nm de espesor se muestran en las Figuras D.2 a F.2 donde de nuevo a partir de la dependencia angular de coercitividad y remanencia se puede deducir la predominancia de una anisotropía efectiva en el plano de las nanotiras. No obstante, comparativamente con los datos de la muestra de 50 nm de espesor, aquí la remanencia toma valores inferiores, lo que pone de manifiesto la mayor intensidad de anisotropía en el plano para la muestra de 50 nm de espesor.

Por último, debemos hacer notar los ciclos medidos a ángulos elevados, próximos a la dirección perpendicular al plano de las nanotiras en las figuras C.2 y D.2. Se observa un comportamiento anómalo de los ciclos probablemente relacionado con la compleja contribución de interacciones magnetostáticas mencionadas anteriormente.

6.2.2 Ciclos de histéresis mediante magnetometría de efecto Kerr

La caracterización magnética por VSM (sección anterior) provee información de la respuesta magnética de todo el volumen de la muestra. Las medidas de efecto Kerr nos informarán del comportamiento magnético en una región local próxima a la superficie de la muestra (hasta unos 50 nm). La amplitud máxima que puede alcanzar es de 600 Oe (con la posición de los cuadrupolos al máximo). El diámetro del láser es de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$. y para el patrón de líneas, ilumina como mínimo unas 13 líneas (ver sección [Magnetómetro de Efecto Kerr \(MOKE\)](#)). En este caso solo se ha medido la muestra de 50 nm.

La Figura 6.7 muestra los ciclos de histéresis de efecto Kerr longitudinal para la muestra de 50 nm de espesor en dos regiones representativas de la muestra. Dado el carácter local de estas mediciones se observa en general una cierta dispersión o rudo en las medidas angulares. En ambas regiones, particularmente en la región P.2, se observa que los valores máximos de campo coercitivo y de remanencia aparecen para ángulos en el entorno 150° y 330° y los valores mínimos para 240° y 60° . Esto nos indica la presencia de una anisotropía uniáxica principal de forma análoga a la obtenida en las Figuras 6.7 si bien las direcciones de fácil imanación parecen no coincidir.

Además de la presencia de una anisotropía uniáxica principal, se observa, de modo análogo a los resultados indicados en la Figura 6.6 un abombamiento entorno a 100° y 180° y sus suplementarios que sugiere la presencia de otro término secundario de anisotropía.

6.2. CARACTERIZACIÓN DE REDES DE NANOTIRAS DOBLES DE COBALTO

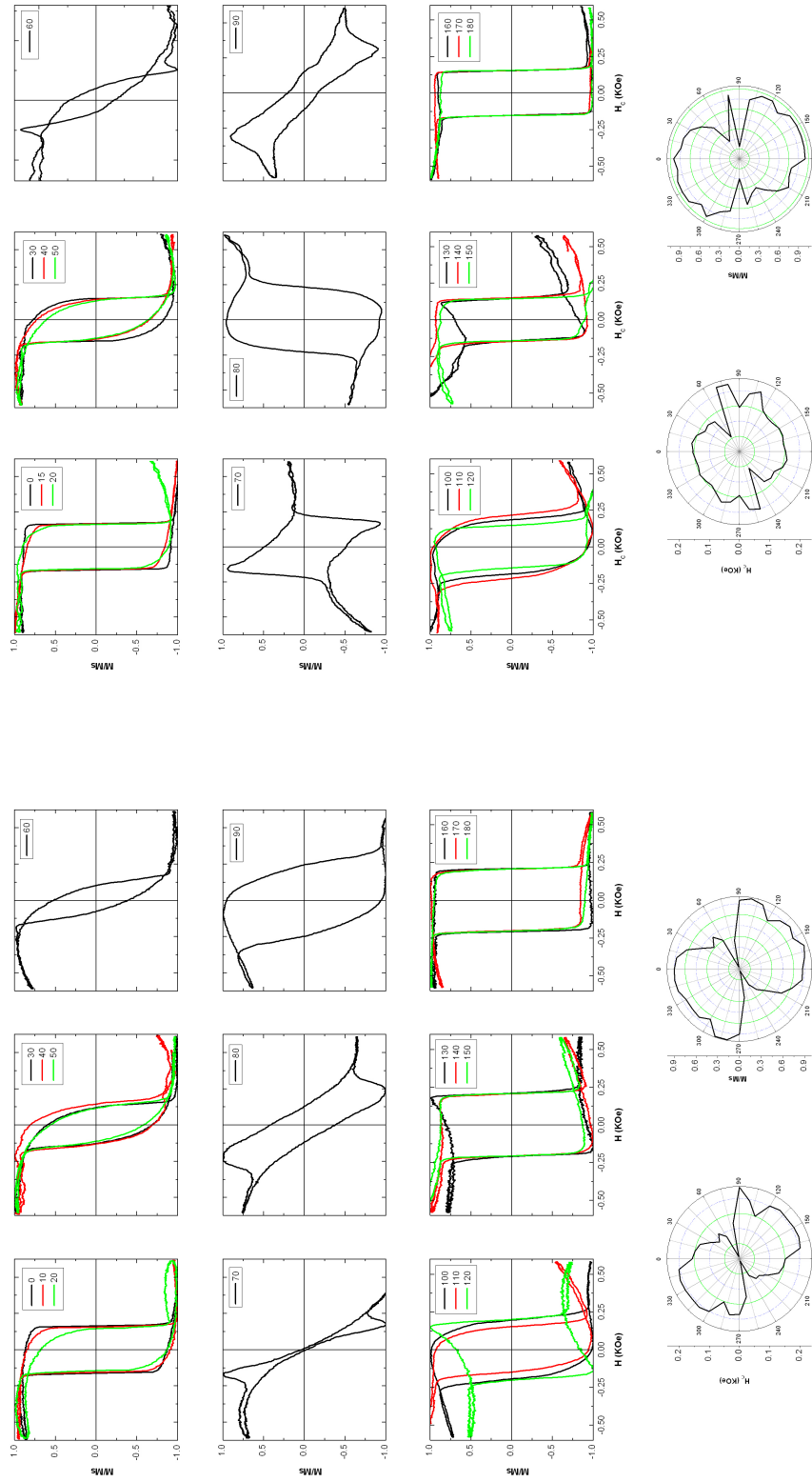
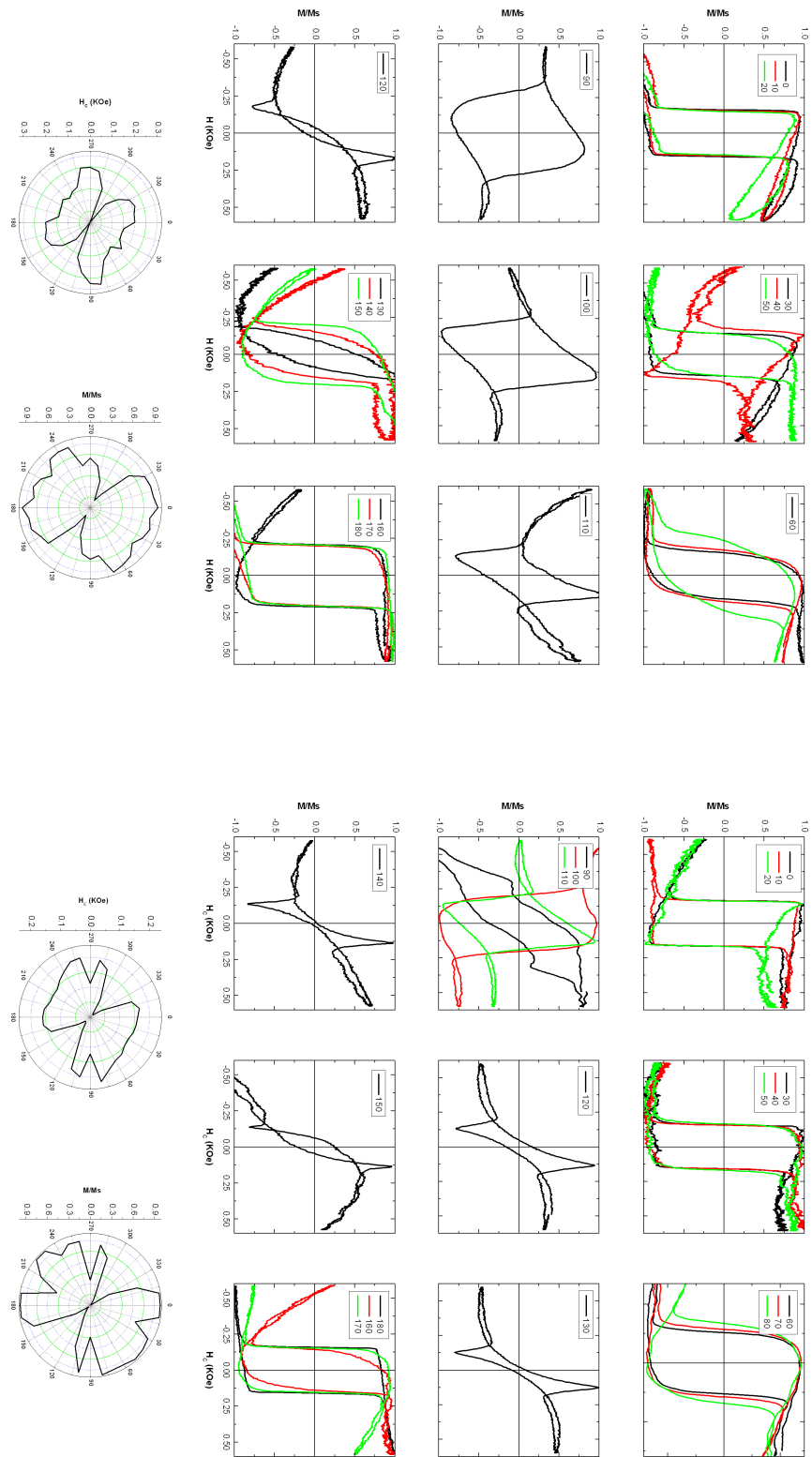


Fig. 6.7: Ciclos de histéresis longitudinales de MOKE obtenidos a lo largo del campo magnético en la dirección polar. Medidas realizadas para 50 nm de grosor. Se escanea en dos diferentes áreas, llamadas P1 (izquierda) y P2 (derecha).

Fig. 6.8: Ciclos de histeresis longitudinales de MOKE para la muestra con nanotirnas de 50 nm de grosor. Se escanea en dos diferentes áreas, llamadas P1 (izquierda) y P2 (derecha).



6.2. CARACTERIZACIÓN DE REDES DE NANOTIRAS DOBLES DE COBALTO

Después de considerar las medidas experimentales de los ciclos de histéresis de VSM y MOKE, podemos resumir las siguientes conclusiones:

- a) La técnica propuesta nos ha permitido obtener nano-estructuras magnéticas, particularmente de nanotiras dobles de Co. Estas nanotiras están dispuestas paralelamente así mismas en una configuración doble. Cada pareja de nanotiras se encuentra definida por una separación entre ellas consecuencia del proceso de anodización previo. Así mismo, cada par de nanotiras está separada de sus vecinas por una distancia determinada por la plantilla utilizada para la plantilla de impresión inicial. Además, se observa la formación de una estructura secundaria transversal determinada también por los procesos de formación de la muestra es decir, la plantilla de impresión y el proceso de anodización. En definitiva, estas muestras magnéticas bidimensionales pueden ser controladas en cuanto a configuración geométrica y a características estructurales y de simetría cristalina mediante la simetría determinada por el material crecido por sputtering.
- b) En el caso particular de las nanotiras dobles de Co, podemos concluir la presencia de una anisotropía magnética uniáxica principal con eje de fácil imanación paralelo al eje de las nanotiras. Esto es consecuencia de la geometría específica de las nanotiras y de la componente de anisotropía magnetocristalina. Una anisotropía secundaria se observa tanto en las medidas magnéticas de volumen VSM como en las de superficie MOKE. El origen de esta componente secundaria cabe asociarla a la existencia de complejas interacciones magnetostáticas intra-nanotiras dobles y con la estructura transversal mencionada.
- c) La comparación de medidas magnéticas VSM y MOKE nos confirman la existencia de las mencionadas estructuras y anisotropías magnéticas. No obstante se observa una diferencia en cuanto a las direcciones de fácil imanación determinadas mediante VSM y MOKE que no son explicadas completamente.
- d) Las medidas de MOKE entre 60° - 90° muestran un anómalo ciclo de histéresis y son parecidos a los ciclos de segundo orden. En muchos trabajos previos a esta tesis sobre matrices de dots litografiados describen estos ciclos de histéresis. Por ejemplo, dots triangulos, dots cuadrados [69, 70] o anillos cuadrados con un hueco en su forma que poseen este comportamiento [71]. En este último trabajo, se introdujo deliberadamente una asimetría en forma por medio de un hueco en una

de las esquinas del cuadrado, produciendo una reversión del campo magnético diferente dependiendo de la posición en la que se introduce dicho hueco asimétrico con respecto a la orientación del campo.

- e) Por ello no se descarta (ver figura SEM 6.1) que las nanotiras conectadas entre ellas en la parte inferior puedan emular el hueco en la estructura de la muestra y esta almanecene spines en desfase con el campo aplicado. Este hueco estructural es medible por la técnica de VSM al estar en toda la muestra 2-D.

6.3 Caracterización de las redes de nanocuaadrados de Cobalto

En esta sección hacemos uso de las nanoestructuras presentadas la sección 5.4.2 para fabricar arreglos de nanodots cuadrados y presentar su caracterización magnética general. La Figura 6.9 muestra la nanoestructura formada por una red de nanocuaadrados de Co de 50 nm de espesor obtenida mediante sputtering.

Como se puede observar, los nanocuaadrados presentan macroscópicamente un orden cúbico en dos dimensiones, presentan un agujero en medio y estan connectados por debajo por medio de conexiones parecidas a las nanotiras.

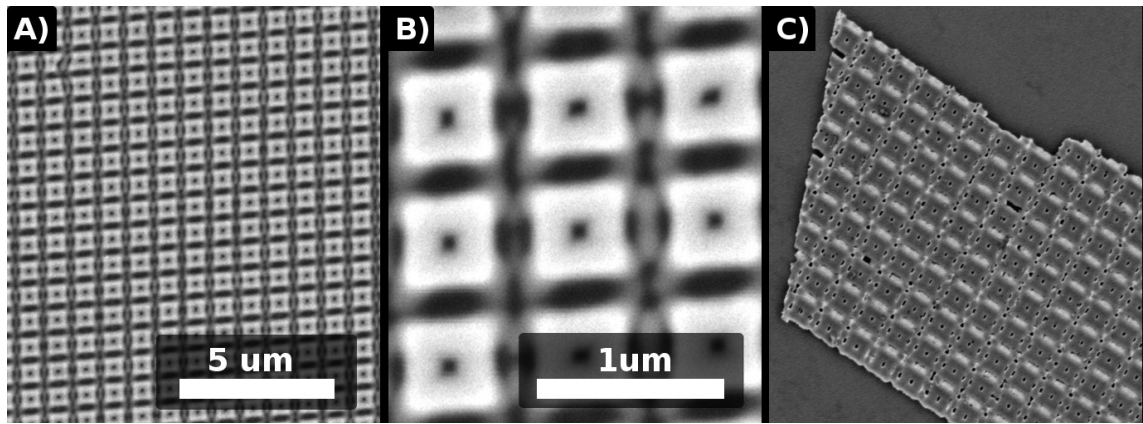


Fig. 6.9: Imágenes de SEM para la muestra de 50 nm de Cobalto, (A-B) en superficie. En la figura (C) se disuelve la matriz de cuadrados mediante el proceso descrito en la sección de SEM.

La muestra cuadrada se le realiza un sputtering con una capa de Cobalto de 50 nm de espesor. Comparando con la muestra sin Cobalto, se observa que los poros se hacen más cuadrados y las esquinas del cuadrado se redondean. La siguiente figura muestra como los parámetros cambian con los procesos de anodización y sputtering.

6.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS REDES DE NANOCUADRADOS DE COBALTO

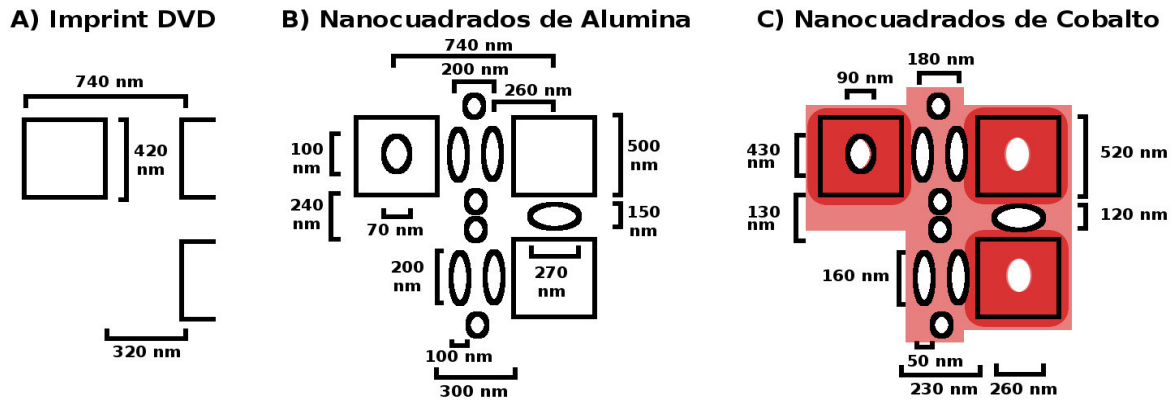


Fig. 6.10: Esquema de las distancias antes y después de cada proceso, (A) se muestra el aluminio antes de la anodización, (B) se muestra después de la anodización y antes del sputtering, (C) se muestra después del sputtering.

Las Figura 6.11 el diagrama de rayos X, similar al de las muestras de nanotiras de Co donde podemos resaltar el pico de difracción del Co con simetría hcp y textura (002). Los (220) y (311), pertenecen al substrato de aluminio.

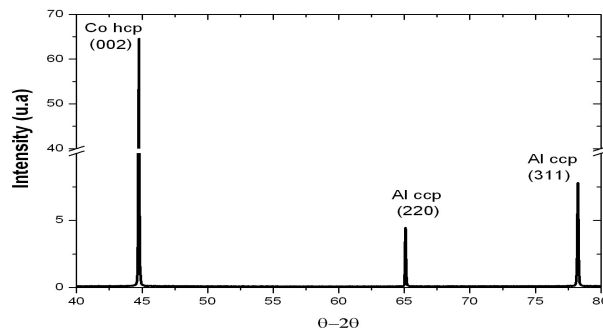


Fig. 6.11: Patrones de XRD de nanocuatros de Cobalto.

Las medidas de magnetometría VSM se muestran en la 6.12. Los ciclos de histéresis presentan una reducida dependencia angular. El análisis más detallado de la dependencia angular de la remanencia y el campo coercitivo nos permiten concluir más claramente la existencia de una anisotropía biáxica en el plano con ejes de fácil imanación a 0° y 90° aproximadamente. Siendo estas direcciones las mediatrices del lado de los cuadrados (ver cuadrado de la imagen de SEM en la parte inferior).

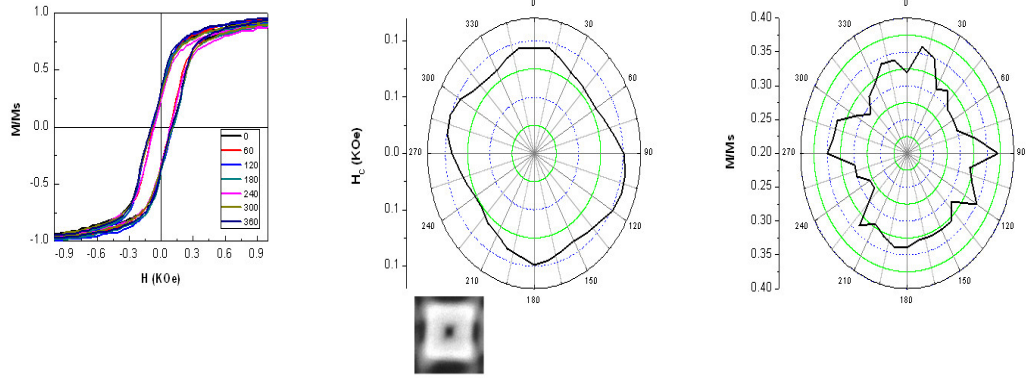


Fig. 6.12: *Ciclos de histéresis de VSM de cuadrados de Cobalto y su comportamiento angular.*

6.4 Conclusiones

En caso del array de nanotiras dobles de Co magnéticas crecidas por sputtering, las medidas complementarias de VSM y efecto Kerr nos permiten concluir la existencia de una anisotropía compleja biáxica a partir de una componente de anisotropía con eje fácil paralelo a las nanotiras y una componente secundaria que aparece como consecuencia de las complejas interacciones magnetostáticas.

En el array de nanodots cuadrados arreglados en simetría cúbica bidimensional se observa una simetría biáxica determinada esencialmente por la forma cuadrada de los nanodots.

El principal objetivo en este Capítulo ha sido mostrar la posibilidad de generar nanoestructuras magnéticas con simetrías controladas a partir de las muestras de impresión de partida. En segundo lugar, hemos comprobado que su comportamiento magnético está primordialmente determinado por la geometría de las nanoestructuras. Por último, hemos caracterizado el comportamiento magnético general de dos tipos de arreglos, nanotiras dobles y nanodots cuadrados; su comportamiento magnético más detallado requiere un estudio más profundo mediante otras técnicas magnéticas más sofisticadas.

Capítulo 7: Conclusiones

A partir del trabajo realizado describimos a continuación de forma resumida las conclusiones más innovadoras por Capítulos:

- a) El nuevo equipo presentado que se ha desarrollado en el [Capítulo 3](#) representa no solo un mayor control sobre la anodización y sus variables, sino también un cambio en los modelos de crecimiento de membranas de alúmina porosa. Una de las sus cualidades destacables es la eficiencia del proceso en cuanto al consumo de corriente siendo hasta 20 veces menor. Este crecimiento da origen a nuevas interpretaciones en los modelos de crecimiento de alúmina porosa.
- b) Las muestras con poro modulado mediante ácido fosfórico y su posterior ataque químico demuestra que la composición del aluminio es homogéneo, en contradicción con lo que se obtiene por anodización pulsada entre Mild Anodization y Hard Anodization, cuya composición en cada capa es diferente. Además si para Mild Anodization (MA) se tenía una reducción de poro mientras que para este nuevo tipo de anodización es para los valores altos de corriente (HALC). Y por el contrario, si para Hard anodization (HA) se tenía un incremento del poro, para la nueva situación es con baja corriente (MALC) con la que se obtiene ese incremento del diámetro de poro.
- c) Todo esto junto a la capacidad de ordenar los poros en distintas condiciones de concentración y voltaje para distintos ácidos señala un nuevo tipo de crecimiento que permite ordenar la membrana en un solo paso de anodización. Por ello se interpreta que el conocido modelo Field Assisted Flow puede ser la superposición de dos modelos de crecimiento el cual, uno de ellos al menos, se puede desactivar o anular por medio del valor de la corriente. Dicha corriente es 20 veces menor que los valores dados en la literatura y en las muestras control, por lo tanto, este submodelo el responsable del ordenamiento de la membrana con un mínimo de

corriente.

- d) En el estudio de nanohilos del [Capítulo 4](#) determinó que estos nanohilos de Co cristalizan siempre con simetría hexagonal hcp, si bien el pH determina la textura particular. Para pH 2 (bajo) la estructura cristalina preferente de los nanohilos es hcp con una textura $(110)^{hcp}$, para pH intermedio se obtiene una prevalencia de la textura $(100)^{hcp}$ y para pH cercano a 6 es la textura $(101)^{hcp}$. Para condiciones de pH más alto (6-7) se observó una gran disparidad de texturas.
- e) Con respecto a la orientación de la celda (medidas de TEM) se ha observado que cambia con el pH. Un array de nanohilos fabricados por electrodeposición con pH 3.0 hace que la celda forme un ángulo de 88° con respecto al eje del hilo siendo su textura $(110)^{hcp}$. Si se aumenta el pH hasta 5 se consigue que cambie la textura a $(100)^{hcp}$ y $(101)^{hcp}$, siendo la orientación de 76° . La celda forma un ángulo de 67° siendo su pico de reflexión $(101)^{hcp}$.
- f) Los análisis de TEM y las simulaciones desarrolladas en el trabajo [\[59\]](#) como las medidas de BLS [\[72\]](#) permite describir algunos detalles sobre el modo de reversión y en el caso del BLS permite además realizar un análisis de la naturaleza dipolar de la interacción entre nanohilos y de los modos de canje que hay entre ellos. Usando los modelos dados por Tartakovskaya [\[61\]](#) se describen dichos modos, requiriendo dicho modelo previamente los valores de saturación en plano, la frecuencia propia del modo dipolar en ausencia de campo y la frecuencia propia con campo saturado en plano.
- g) Finalmente, los datos del tamaño de grano frente al campo coercitivo paralelo permite determinar que la textura $(100)^{hcp}$ es la que da lugar a una mayor susceptibilidad y la textura $(110)^{hcp}$ es la de menor susceptibilidad cuando el tamaño de grano tiende a cero.
- h) El tamaño de grano en la textura $(100)^{hcp}$ tiene un gran impacto en la coercitividad y la remanencia paralela, ya que los ciclos medidos experimentales tienen una susceptibilidad mucho menor que el ideal. La dependencia con el tamaño de grano de esta textura es una función con un máximo en 25 nm y un mínimo en 50 nm (Figura [\(C\)](#)). Es decir, se puede hacer una interpolación cúbica de dicho comportamiento. Para las otras dos texturas $(101)^{hcp}$ y $(110)^{hcp}$, al tratarse de un

comportamiento lineal no presentan tantas diferencias con sus ciclos ideales de los experimentales, de hecho, el tamaño de grano favorece un incremento tanto de la susceptibilidad como de coercitividad y remanencia en configuración paralelo para estas texturas.

- i) En el [Capítulo 5](#) se demostró que se puede hacer imprint sobre el aluminio con sellos obtenidos de los discos ópticos comerciales CD, DVD y BR. Los patrones de los discos se transfieren pasan al aluminio permitiendo, primero, reducir el crecimiento aleatorio de los poros en el siguiente paso de anodización, y segundo, por impresiones sucesivas fabricar cuadrados, rectángulos y otras figuras geométricas. La anodización posibilita que dentro de cada elemento de la nanoestructura pueda ponerse desde uno, varios poros o hasta ninguno preseleccionando las condiciones de anodización. Este proceso permite la impresión en superficies mucho mayores que en el caso de anodización doble convencional.
- j) Esta nueva forma de elaborar imprint sobre aluminio se combina con el nuevo equipo diseñado demostrando que el equipo puede cambiar el patrón original por medio de la señal de corriente-voltaje, dicha reordenación se consigue sin destruir la muestra ni someterla a una densidad de corriente excesiva.
- k) Sobre las muestras obtenidas por imprint, en concreto las líneas y cuadrados obtenidas por DVD, y anodizadas posteriormente se crecen nanotiras de Co mediante sputtering ([Capítulo 6](#)). Las nanotiras tienen un comportamiento magnético determinado por su anisotropía principal de carácter uniaxial longitudinal. Estas nanotiras conseguidas no son accesibles por litografía convencional y representan un ejemplo de las posibilidades de la técnica de imprint de bajo costo aplicado al magnetismo.
- l) Esta nueva forma de elaborar imprint sobre aluminio se combina con el nuevo equipo diseñado demostrando que el equipo puede cambiar el patrón original por medio de la señal de corriente-voltaje, dicha reordenación se consigue sin destruir la muestra ni someterla a una densidad de corriente excesiva.
- m) A partir de las medias angulares (acimutal y polar) se deduce que las nanotiras presentan además una componente secundaria de anisotropía la cual depende de la geometría y en particular del espesor del material depositado.

-
- n)** Finalmente, a partir de esta misma técnica se elaboró redes de nanodots cuadrados. Su caracterización magnética y en especial su dependencia angular ha permitido confirmar la existencia de una anisotropia biáxica según los lados de los nanodots determinada principalmente por su anisotropía de forma. Demostrando así una nueva posibilidad de las nuevas estructuras posibles que se pueden fabricar.

Capítulo 8: Trabajos futuros y perspectivas

De las trabajos futuros que se pueden proponer, destaca:

- a) Es importante realizar experimentos sistemáticos adicionales que revelen la naturaleza de este nuevo tipo de crecimiento de Al_2O_3 porosa en el equipo de anodización propuesto. Para ello sería importante repetir algunos de los experimentos descritos en este trabajo con una muestra de aluminio que tuviera una capa trazadora intercalada en el aluminio, esta capa no reacciona durante la anodización y es distinguible del aluminio/ Al_2O_3 mediante diferentes tipos de técnicas de capas delgadas. De tal manera que la capa trazadora ayuda a describir los movimientos locales de masa del aluminio en su transformación en Al_2O_3 porosa.
- b) En el estudio de nanohilos de cobalto se aprecian que las condiciones de pH 6-7 y un voltaje de electrodeposición de entre 1.2-2V son las idóneas para conseguir nanohilos de cobalto multicapa o multisegmentados . Un estudio más completo al respecto nos parece de gran interés.
- c) La puesta a punto de un nuevo equipo de anodización siguiendo las bases del equipo diseñado y presentado en este trabajo puede ayudar en este logro. La electrónica sería parecida solo que gran parte de la potencia del equipo sería usada para alimentar unas bobinas magnéticas realizando la electrodeposición bajo campo magnético (60W).
- d) Las gráficas referentes al tamaño de grano deben ser introducidas en el mallado a la hora de elaborar simulaciones magnéticas de Co, permitiendo ajustar el particionado del mallado al grano. Esto es algo que sin ser absolutamente nuevo, permite recoger en el mallado una predisposición del comportamiento magnético previa a la simulación ayudando en interprestación. Es decir, la información que se pueda sacar del tamaño de grano se debe introducir en el mallado y no en la simulación como tal.

-
- e) El método de imprint necesita un calibrado con respecto a las condiciones de anodizado. Dicha calibración requiere conocer en mayor profundidad tanto dicho imprint como de las sucesivas impresiones que se realicen sobre una muestra. Este estudio avanzado requiere la caracterización más completa, por ejemplo mediante medidas de AFM para su absoluto control.
 - f) Los discos ópticos usados en la técnica de imprint pueden ser grabados con determinados patrones. Estos se pueden transferir al aluminio de tal manera que se consiga una litografía de muy bajo coste con elementos básicos que se encuentran en cualquier laboratorio.

Anexos

Capítulo A: Tablas de Anodización e Imprint

Condiciones de Anodización									
Ácido	Con. (% M)	Temp. (C)	Volt. (V)	D _{int} (nm)	D _p (nm)	Por. %	Step	ref.	
Sulfúrico	MA	0.18	10	25	24	66.3	12	Dos	[13,27]
	MA	2.4	-8 to 10	15-25	13.7-27.0	39.7-68.7	10.3-20.5	Dos	[16,73,74]
	MA	6.0-8.0	0 or 20	18	30	45	40.3	Dos	[75]
	HA	1.8	0.1	40-70	30-50	90-130	4.5-8.6	Una	[14,23,76]
Oxálico	MA	0.3	1	40	31	110	8.0	Dos	[26,77,78]
	HA	0.3	1	110-150	49-59	220-300	3.3-3.4	Una	[17,18]
Malónico	MA	5.0-0.1	5-20	120-150	300	–	–	One	[16,79]
Fosfórico	MA	0.1	3	195	501	158.4	9.0	Dos	[2,27]
	MA	0.2-0.3	0-5	160-195	500	–	–	Dos	[2,24,80]
	HA	0.1	0	195	500	–	–	Dos	[14]
Fosfórico etanol y agua	MA	(1:10:89)	-4	195	200	460	17.1	Dos	[81]
	HA	(1:20:79)	-10 or -5	195 (galv)	80-140	380-320	4.0-17.4	Dos	[24]
Tartárico	MA	3	1	195	500	–	–	Una	[79]
	MA	0.13	1-5	235-240	630-650	–	–	Una	[76]
Cítrico	MA	0.125-0.15	21	260-450	650-1100	130-250	–	Una	[76,82]
	MA	2	20	240	600	180	10	Una	[16]

Tabla A.1: Principales condiciones de Anodización para los ácidos más comunes, la porosidad se calcula mediante la ecuación de *posorosi-*
dad

Anodización Pulsada						
Ácido	Conc. M	Temp. (C)	Volt. (V)	Curr. ($mA \cdot cm^{-2}$)	Time (m)	Shape curve
Fosfórico *	0.1	-1	80-160	10-160	1	exponencial (sierra)
	0.1	-1	80-160	15-100	0.5-2	sinusoidal
	0.1	-1	80-160	15-100	0.2-10	triangular
Oxálico *	0.1	-1	80-160	10-120	0.25-1.5	asimétrica triangular
	0.3	1	40-100/160	5-30/250	5/10-2/5	pulso
	0.3	1	25-33	50-200	3-1	pulso
Sulfúrico **	0.3	1	25-37	50-200	3-1	pulso
	1.8	1	40-80	60-120	3-1	pulso
	0.3	1	40-100	60-120	3-1	pulso
Sulfúrico **	0.3	1	25-33	50-200	3-1	pulso
	0.3	1	25-37	50-200	3-1	pulso
	0.3	1	25-35	40-350	3-0.008	pulso
Sulfúrico *	0.3	1	25-32	60-120	3-0.02	pulso
	0.3	1	25-32	60-120	3-0.02	pulso
	0.3	1	25-32	60-120	3-0.02	pulso

Tabla A.2: Table review of the combined Imprint and Anodization process.
**Pre-patterned aluminium $D_{int}=210\text{ nm}$, the times anodization voltage was calculated by the rate a target formation voltage ($0.5-0.9\text{ V} \cdot cm^{-2}$)*
***Two step.*

Imprint y Anodización					
Patrón aluminio	Sello y forma	Presión ($kg \cdot cm^{-2}$)	Concent. ácido y condiciones	Red (nm)	ref.
Triangular	SiC molde triangular	2500-14000	0.5 M Phosphoric Acid 0.5° 156 V	400	[84]
	Ni molde cuadrado	2500-14000	0.5 M Phosphoric Acid 0.5° 84 V	330	[84]
Cuadrado*	Ni molde cuadrado	2500-14000	0.05 M Oxalic Acid 1° 84 V	180/207	
	SiC molde cuadrado	2800	0.3 M Oxalic Acid 30° 60 V 1 min	200	[85]
Cuadrado	SiC molde cuadrado	1600	0.05-0.5 M Oxalic Acid 17° 80 V 6-20 min	200	[86]
	SiC molde triangular	1600	0.05 M Phosphori-Oxalic Acid 17° 80 V 20-6 min	150-200	[86]
Hexagonal	SiC molde triangular	5000	0.3 M Oxalic Acid 17° 40 V	100	[87]
	SiC molde triangular	5000	0.04 M Oxalic Acid 3° 60-80 V	150	[87]

Tabla A.3: *Tabla de las condiciones de Anodización e Imprint. * En caso de oxálico, las dimensiones de cuadrado son diferentes de diferentes de 180–270 nm.*

Capítulo B: Software del Equipo de Anodización

Descripcin del software que hemos desarrollado para controlar el proceso de anodizacin (captulo [Capítulo 3](#)). La pestaña “Parameter Menu” controla los parámetros de la anodizaci'on [B.2](#) y el submenu “Calibration Menu” se usa para la calibración del offset de la temperatura y su correlación con las demás [B.3](#).

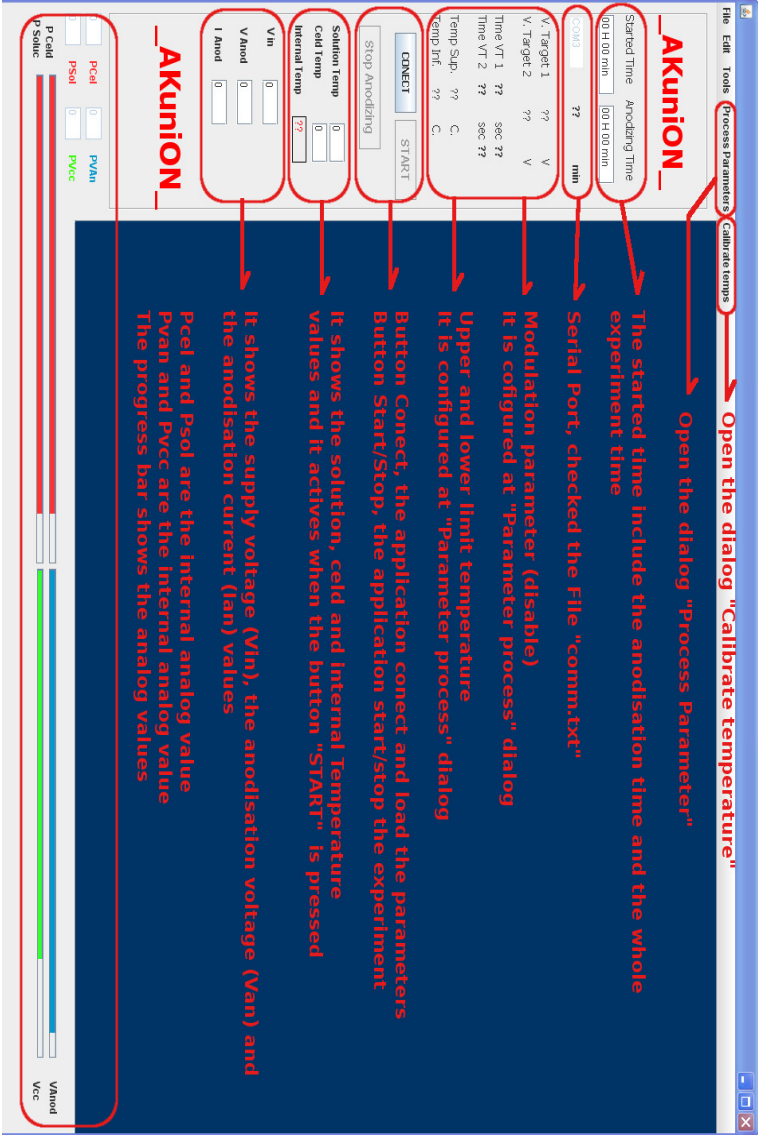


Fig. B.1: *Visión general del programa*

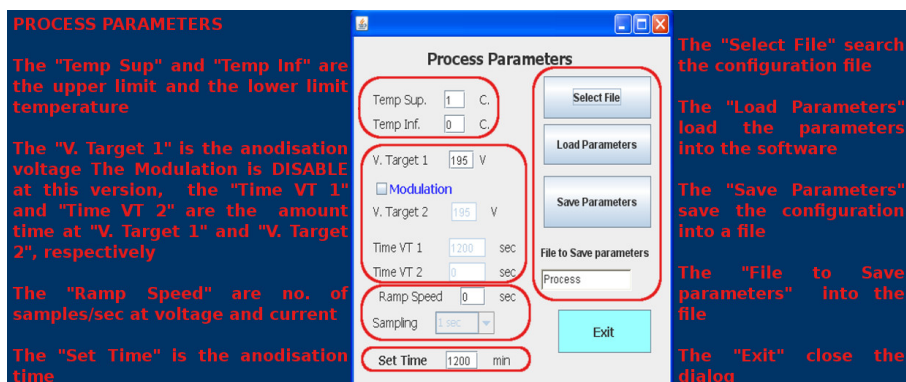


Fig. B.2: Menu "Parameter Menu".

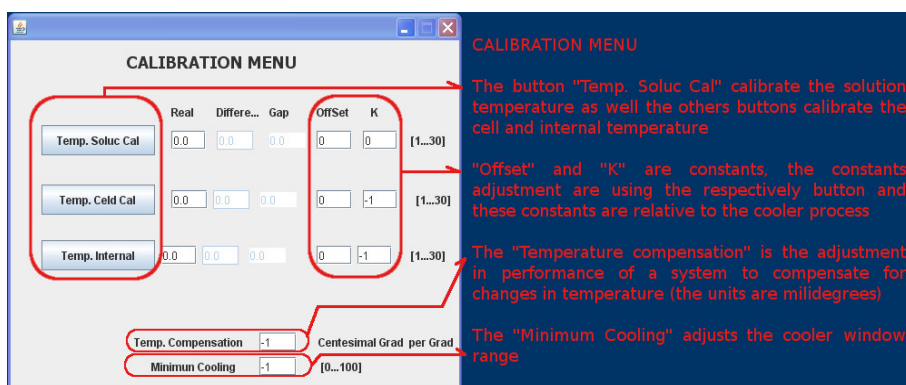


Fig. B.3: Submenu "Calibration Menu".

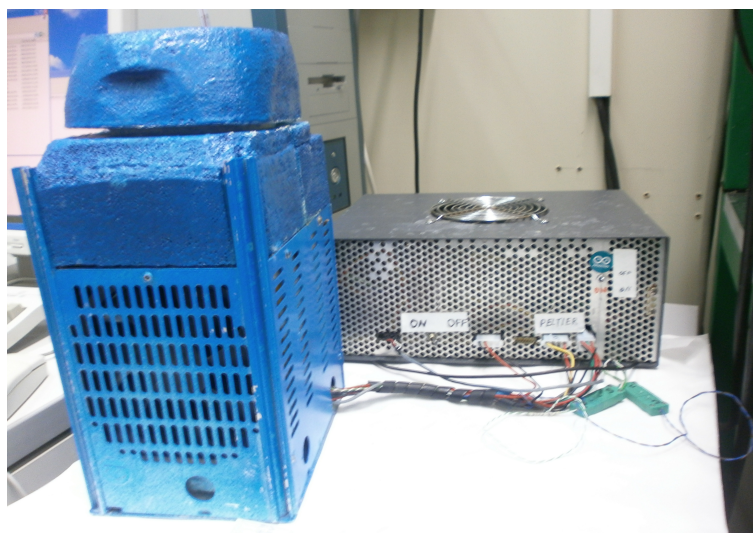


Fig. B.4: Equipo de Anodización.

Referencias

- [1] H Masuda and K Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, 268(5216):1466–8, Jun 1995.
- [2] Kornelius Nielsch, Jinsub Choi, Kathrin Schwirn, Ralf B Wehrspohn, and Ulrich Gsele. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10 porosity rule. *Nano Letters*, 2(7):677–680, 2002.
- [3] F Keller, M S Hunter, and D L Robinson. Structural features of oxide coatings on aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, 100(9):411–419, 1953.
- [4] AR Despic. A note on the effect of the electrolyte on the type of growth of anodic oxide on aluminium. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 191(2):417 – 423, 1985.
- [5] J W Diggle, Thomas C Downie, and C W Goulding. Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews*, 69(3):365–405, 1969.
- [6] G E Thompson and G C Wood. Porous anodic film formation on aluminium. *Nature*, 290(5803):230–232, 03 1981.
- [7] SJ Garcia-Vergara, D Le Clere, T Hashimoto, H Habazaki, P Skeldon, and GE Thompson. Optimized observation of tungsten tracers for investigation of formation of porous anodic alumina. *Electrochimica Acta*, 54(26):6403 – 6411, 2009.
- [8] mer zgr apraz, Pranav Shrotriya, Peter Skeldon, George E Thompson, and Kurt R Hebert. Role of oxide stress in the initial growth of self-organized porous aluminum oxide. *Electrochimica Acta*, 167:404 – 411, 2015.

-
- [9] SJ Garcia-Vergara, P Skeldon, GE Thompson, and H Habakaki. Tracer studies of anodic films formed on aluminium in malonic and oxalic acids. *Applied Surface Science*, 254(5):1534 – 1542, 2007.
- [10] Jerrod E Houser and Kurt R Hebert. The role of viscous flow of oxide in the growth of self-ordered porous anodic alumina films. *Nat Mater*, 8(5):415–420, 05 2009. 10.1038/nmat2423.
- [11] Q Van Overmeere and J Proost. Stress-affected and stress-affecting instabilities during the growth of anodic oxide films. *Electrochimica Acta*, 56(28):10507 – 10515, 2011.
- [12] Sung-Mo Moon and Su-Il Pyun. The mechanism of stress generation during the growth of anodic oxide films on pure aluminium in acidic solutions. *Electrochimica Acta*, 43(2122):3117 – 3126, 1998.
- [13] Kornelius Nielsch, Jinsub Choi, Kathrin Schwirn, Ralf B Wehrspohn, and Ulrich Gsele. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10 porosity rule. *Nano Letters*, 2(7):677–680, 2002.
- [14] Song-Zhu Chu, Kenji Wada, Satoru Inoue, Masafumi Isogai, and Atsuo Yasumori. Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization. *Advanced Materials*, 17(17):2115–2119, 2005.
- [15] Y Li, Z Y Ling, S S Chen, and J C Wang. Fabrication of novel porous anodic alumina membranes by two-step hard anodization. *Nanotechnology*, 19(22):225604, Jun 2008.
- [16] Sachiko Ono, Makiko Saito, Miyuki Ishiguro, and Hidetaka Asoh. Controlling factor of self-ordering of anodic porous alumina. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(8):B473–B478, 2004.
- [17] Yanbo Li, Maojun J Zheng, and Li Ma. High-speed growth and photoluminescence of porous anodic alumina films with controllable interpore distances over a large range. *Applied Physics Letters*, 91(7):–, 2007.
- [18] Woo Lee, Ran Ji, Ulrich Gosele, and Kornelius Nielsch. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nat Mater*, 5(9):741–747, 09 2006. 10.1038/nmat1717.

-
- [19] G E Thompson, R C Furneaux, G C Wood, J A Richardson, and J S GOODE. Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium. *Nature*, 272(5652):433–435, 03 1978. 10.1038/272433a0.
- [20] O Jessensky, F Mueller, and U Gosele. Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(11), Nov 1998.
- [21] W Lee, K Nielsch, and U Gsele. Self-ordering behavior of nanoporous anodic aluminum oxide (aao) in malonic acid anodization. *Nanotechnology*, 18(47):475713, 2007.
- [22] J P O’Sullivan and G C Wood. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 317(1531):511–543, 1970.
- [23] Kathrin Schwirn, Woo Lee, Reinald Hillebrand, Martin Steinhart, Kornelius Nielsch, and Ulrich Gsele. Self-ordered anodic aluminum oxide formed by h2so4 hard anodization. *ACS Nano*, 2(2):302–310, 2008.
- [24] Yanbo Li, Maojun Zheng, Li Ma, and Wenzhong Shen. Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization. *Nanotechnology*, 17(20):5101, 2006.
- [25] Yanbo Li, Maojun Zheng, Li Ma, and Wenzhong Shen. Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization. *Nanotechnology*, 17(20):5101, 2006.
- [26] A P Li, F Muller, A Birner, K Nielsch, and U Gosele. Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics*, 84(11):6023–6026, 1998.
- [27] Jing Li, Chris Papadopoulos, and Jimmy Xu. Growing y-junction carbon nanotubes. *Nature*, 402(6759):253–254, 11 1999. 10.1038/46214.
- [28] SZ Chu, K Wada, S Inoue, and S Todoroki. Fabrication and characteristics of nanostructures on glass by al anodization and electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 48(2022):3147 – 3153, 2003. Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions.

-
- [29] Woo Lee, Kathrin Schwirn, Martin Steinhart, Eckhard Pippel, Roland Scholz, and Ulrich Gosele. Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium. *Nat Nano*, 3(4):234–239, 04 2008. 10.1038/nnano.2008.54.
- [30] Dusan Losic, Mickael Lillo, and Dusan Losic. Porous alumina with shaped pore geometries and complex pore architectures fabricated by cyclic anodization. *Small*, 5(12):1392–1397, 2009.
- [31] Dusan Losic and Dusan Losic. Preparation of porous anodic alumina with periodically perforated pores. *Langmuir*, 25(10):5426–5431, 2009.
- [32] Leszek Zaraska, Elbieta Kurowska, Grzegorz D Sulka, and Marian Jaskua. Porous alumina membranes with branched nanopores as templates for fabrication of y-shaped nanowire arrays. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(11):3611–3619, 2012.
- [33] Guowen Meng, Yung Joon Jung, Anyuan Cao, Robert Vajtai, and Pulickel M Ajayan. Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(20):7074–7078, 2005.
- [34] Rashid Zakeri, Clay Watts, Haibo Wang, and Punit Kohli. Synthesis and characterization of nonlinear nanopores in alumina films. *Chemistry of Materials*, 19(8):1954–1963, 2007.
- [35] Jia Liu, Shu Liu, Haihui Zhou, Congjia Xie, Zhongyuan Huang, Chaopeng Fu, and Yafei Kuang. Preparation of self-ordered nanoporous anodic aluminum oxide membranes by combination of hard anodization and mild anodization. *Thin Solid Films*, 552(0):75 – 81, 2014.
- [36] Leszek Zaraska, D Grzegorz Sulka, and Marian Jaskua. Anodic alumina membranes with defined pore diameters and thicknesses obtained by adjusting the anodizing duration and pore opening/widening time. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(11-12):2427–2436, 2011.
- [37] Stephen Y Chou, Peter R Krauss, and Preston J Renstrom. Imprint lithography with 25-nanometer resolution. *Science*, 272(5258):85–87, 1996.

-
- [38] G F Voronoi. Nouvelles applications des parametres continus a la theorie des formes quadratiques. premier mémoire: Sur quelques proprietes des formes quadratiques positives parfaites. *J. Reine Angew. Math.*, 133:97–178, 1908.
- [39] Patterned magnetic recording media. (31):203–235, 2001.
- [40] N S Akulov. Zur theorie der magnetisierungskurve von einkristallen. *Zeitschrift fr Physik*, 67(11-12):794–807, 1931.
- [41] B D Cullity and C D Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, 2009.
- [42] Xue Wei Wang, Zhi Hao Yuan, Shao Qing Sun, Yue Qin Duan, and Li Jian Bie. Thermal expansion behaviors of hcp and fcc co nanowire arrays. *Physics Letters A*, 373(32):2887 – 2889, 2009.
- [43] Fashen Li, Tao Wang, Liyuan Ren, and Jianrong Sun. Structure and magnetic properties of co nanowires in self-assembled arrays. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(45):8053, 2004.
- [44] Michal Darques, Armando Encinas, Laurent Vila, and Luc Piraux. Controlled changes in the microstructure and magnetic anisotropy in arrays of electrodeposited co nanowires induced by the solution ph. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(10):1411, 2004.
- [45] K R Pirota, F Beron, D Zanchet, T C R Rocha, D Navas, J Torrejon, M Vázquez, and M Knobel. Magnetic and structural properties of fcc/hcp bi-crystalline multilayer co nanowire arrays prepared by controlled electroplating. *Journal of Applied Physics*, 109(8):083919, 2011.
- [46] L G Vivas, Yu P Ivanov, D G Trabada, M P Proenca, O Chubykalo-Fesenko, and M Vázquez. Magnetic properties of co nanopillar arrays prepared from alumina templates. *Nanotechnology*, 24(10):105703, Mar 2013.
- [47] Heike Schlrb, Veronika Haehnel, Manvendra Singh Khatri, Ajeet Srivastav, Amit Kumar, Ludwig Schultz, and Sebastian Fhler. Magnetic nanowires by electrodeposition within templates. *physica status solidi (b)*, 247(10):2364–2379, 2010.
- [48] *International Centre for Diffraction data, JCPDS Powder Diffraction File, Cobalt Hexagonal Card 05-0727.*

-
- [49] *International Centre for Diffraction data, JCPDS Powder Diffraction File, Cobalt Cubic Card 15-0806.*
- [50] Greg McCarthy. Welcome from the jcpds-icdd chairman. *Powder Diffraction*, 1:100–101, 3 1986.
- [51] Stephen J Pennycook. Transmission electron microscopy: A textbook for materials science, second edition. david b. williams and c. barry carter. springer, new york, 2009, 932 pages. isbn 978-0-387-76500-6 (hardcover), isbn 978-0-387-76502-0 (soft-cover). *Microscopy and Microanalysis*, 16:111–111, 2 2010.
- [52] D O Smith. Development of a vibratingcoil magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 27(5):261–268, 1956.
- [53] Graham C. Goodwin, Stefan F. Graebe, and Mario E. Salgado. *Control System Design*. Prentice Hall, September 2000.
- [54] Chuanmin Sun, Jia Luo, Longmin Wu, and Junyan Zhang. Self-ordered anodic alumina with continuously tunable pore intervals from 410 to 530 nm. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2(5):1299–1302, 05 2010. doi: 10.1021/am1001713.
- [55] Wei Chen, Jian-Shuang Wu, and Xing-Hua Xia. Porous anodic alumina with continuously manipulated pore/cell size. *ACS Nano*, 2(5):959–965, 2008.
- [56] A P Li, F Mller, A Birner, K Nielsch, and U Gsele. Polycrystalline nanopore arrays with hexagonal ordering on aluminum. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 17(4):1428–1431, 1999.
- [57] J Escrig, R Lavin, J L Palma, J C Denardin, D Altbir, A Cortes, and H Gomez. Geometry dependence of coercivity in ni nanowire arrays. *Nanotechnology*, 19(7):075713, Feb 2008.
- [58] Yu P Ivanov, M Vzquez, and O Chubykalo-Fesenko. Magnetic reversal modes in cylindrical nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(48):485001, 2013.
- [59] Yu P Ivanov, D G Trabada, A Chuvilin, J Kosel, O Chubykalo-Fesenko, and M Vzquez. Crystallographically driven magnetic behaviour of arrays of monocrySTALLINE co nanowires. *Nanotechnology*, 25(47):475702, 2014.

-
- [60] S M Cherif, Y Roussigne, A A Stashkevich, M Darques, K Bouziane, and L Piraux. Ferromagnetic nanocylinders electrodeposited into nanoporous alumina template: A magnetometry and brillouin light scattering study. *Journal of Applied Physics*, 109(10):103912, 2011.
- [61] Elena V Tartakovskaya. Quantized spin-wave modes in long cylindrical ferromagnetic nanowires in a transverse external magnetic field. *Phys. Rev. B*, 71:180404, May 2005.
- [62] Liang Li, Xuan Luo, Xiaoguang Zhu, and Guangha Li. Orientation-controlled synthesis and ferromagnetism of single crystalline co nanowire arrays. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(5):1468–1472, 2008.
- [63] Prakash Thanigai. Submicron size patterned nickel soft lithographic masters using aluminium template. *Soft Nanoscience Letters*, 1:41–45, 2011.
- [64] Rabibrata Mukherjee, Ashutosh Sharma, Ganesh Patil, Danish Faruqui, Partho Sarathi, and Gooh Pattader. Soft lithography meets self-organization: Some new developments in meso-patterning. *Bulletin of Materials Science*, 31(3):249–261, 2008.
- [65] J Choi, R B Wehrspohn, and U Gsele. Moir pattern formation on porous alumina arrays using nanoimprint lithography. *Advanced Materials*, 15(18):1531–1534, 2003.
- [66] J Choi, K Nielsch, M Reiche, R B Wehrspohn, and U Gsele. Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 21(2):763–766, 2003.
- [67] Jinsub Choi, Ralf B Wehrspohn, and Ulrich Gsele. Mechanism of guided self-organization producing quasi-monodomain porous alumina. *Electrochimica Acta*, 50(13):2591 – 2595, 2005.
- [68] Choi Jinsub. *Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications*. PhD thesis, Martin-Luther-Universit Halle-Wittenberg, 2004.
- [69] P Vavassori, M Grimsditch, V Novosad, V Metlushko, and B Ilic. Metastable states during magnetization reversal in square permalloy rings. *Phys. Rev. B*, 67:134429, Apr 2003.

-
- [70] I Guedes, M Grimsditch, V Metlushko, P Vavassori, R Camley, B Ilic, P Neuzil, and R Kumar. Magnetization reversal in an Fe film with an array of elliptical holes on a square lattice. *Phys. Rev. B*, 67:024428, Jan 2003.
 - [71] A Libl, M Grimsditch, V Metlushko, P Vavassori, and B Jank. Control of magnetic vortex chirality in square ring micromagnets. *Journal of Applied Physics*, 98(8), 2005.
 - [72] D G Trabada, Y Roussigne, S M Cherif, A A Stashkevich, M Belmeguenai, and M Vazquez. Spin waves modes in cobalt nanowires arrays.(technical report). *IEEE Transactions on Magnetics*, 51(11), 2015-11-01.
 - [73] GD Sulka and KG Parkoa. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, 52(5):1880 – 1888, 2007.
 - [74] Grzegorz D Sulka and Krzysztof G Parkoa. Anodising potential influence on well-ordered nanostructures formed by anodisation of aluminium in sulphuric acid. *Thin Solid Films*, 515(1):338 – 345, 2006.
 - [75] Hideki Masuda, Mitsutaka Nagae, Takuya Morikawa, and Kazuyuki Nishio. Long-range-ordered anodic porous alumina with reduced hole interval formed in highly concentrated sulfuric acid solution. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(4L):L406, 2006.
 - [76] Song-Zhu Chu, K Wada, S Inoue, M Isogai, Y Katsuta, and A Yasumori. Large-scale fabrication of ordered nanoporous alumina films with arbitrary pore intervals by critical-potential anodization. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(9):B384–B391, 2006.
 - [77] Hideki Masuda and Masahiro Satoh. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(1B):L126, 1996.
 - [78] Hideki Masuda, Fumio Hasegawa, and Sachiko Ono. Selfordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(5):L127–L130, 1997.
 - [79] S Ono, M Saito, and H Asoh. Selfordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochimica Acta*, 51(5):827–833, 2005.

- [80] Hideki Masuda, Kouichi Yada, and Atsushi Osaka. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(11A):L1340, 1998.
- [81] A P Li, F Mller, and U Gsele. Polycrystalline and monocrystalline pore arrays with large interpore distance in anodic alumina. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3(3):131–134, 2000.
- [82] A Mozalev, I Mozaleva, M Sakairi, and H Takahashi. Anodic film growth on al layers and taal metal bilayers in citric acid electrolytes. *Electrochimica Acta*, 50:5065–5075, 2005.
- [83] Grzegorz D Sulka, Agnieszka Brzózka, and Lifeng Liu. Fabrication of diameter-modulated and ultrathin porous nanowires in anodic aluminum oxide templates. *Electrochimica Acta*, 56(14):4972–4979, 2011.
- [84] Woo Lee, Ran Ji, A Caroline, Ulrich Gsele, and Kornelius Nielsch. Wafer-scale ni imprint stamps for porous alumina membranes based on interference lithography. *Small*, 2(8-9):978–982, 2006.
- [85] Hidetaka Asoh, Sachiko Ono, Tomohito Hirose, Masashi Nakao, and Hideki Masuda. Growth of anodic porous alumina with square cells. *Electrochimica Acta*, 48:3171 – 3174, 2003. *Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions*.
- [86] H Masuda, H Asoh, M Watanabe, K Nishio, M Nakao, and T Tamamura. Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina. *Advanced Materials*, 13(3):189–192, 2001.
- [87] Hideki Masuda, Haruki Yamada, Masahiro Satoh, Hidetaka Asoh, Masashi Nakao, and Toshiaki Tamamura. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 71(19):2770–2772, 1997.